

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

**Synthese und Charakterisierung Cu-haltiger  
Silicoalumophosphate sowie ihre katalytische Ausprüfung in  
der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu  
Dimethylcarbonat**

DISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock



vorgelegt von

**M. Sc. Thi Thuy Hanh Dang**, geb. am 05.07.1973

in Hanoi, Sozialistische Republik Vietnam (SRV)

Rostock, den 1. September 2011

**Name:** Thi Thuy Hanh Dang

**Tag der Promotion:** 13. Dezember 2011 um 14 Uhr

**Ort der Promotionsverteidigung:** Hörsaal 001, Institut für Chemie, Universität Rostock

**Title der Promotionsarbeit:** Synthese und Charakterisierung Cu-haltiger Silicoalumophosphate sowie ihre katalytische Ausprüfung in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat

**1. Gutachter: Prof. Dr. U. Kragl**

Abteilung Analytische und Technische Chemie - Institut für Chemie  
Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 3a  
18059 Rostock  
Tel.: +49 (0)381/498-6450  
E-mail: [Udo.Kragl@uni-rostock.de](mailto:Udo.Kragl@uni-rostock.de)

**2. Gutachter: Dr. habil. A. Martin**

Leibniz Institute für Katalyse, e.V. an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Str. 29a  
18059-Rostock  
Tel.: 0049-(0)381-1281-246  
E mail: [andreas.martin@catalysis.de](mailto:andreas.martin@catalysis.de)

**3. Gutachter: Apl. Prof. Dr. Michael Hunger**

Institut für technische Chemie  
Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55  
70569 Stuttgart  
Tel.: 0049- (0)711-685 64079  
E mail: [michael.hunger@itc.uni-stuttgart.de](mailto:michael.hunger@itc.uni-stuttgart.de)

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2007 bis Juli 2011 am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock im Forschungsbereich „Heterogen-katalytische Verfahren“. Sie wurde unter der Betreuung von Dr. habil. Andreas Martin und unter der akademischen Leitung von Prof. Dr. Udo Kragl durchgeführt.

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zur erfolgreichen Durchführung der Arbeit beigetragen haben. Vor allem gilt mein herzlicher Dank meinem Doktorvater *Dr. habil. Andreas Martin* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die ausgezeichneten Arbeits- und Lernbedingungen, für die Überlassung des Forschungsthemas, den ergebnisreichen Diskussionen sowie seine wohlwollende Unterstützung. Im gleichen Maße möchte ich mich bei meinem Themenleiter *Dr. sc. Manfred Richter* für die fruchtbare Zusammenarbeit, für wertvolle Anregungen und für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen herzlich bedanken.

*Prof. Dr. Udo Kragl* möchte ich für die akademische Betreuung danken.

Für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und für ihre Bereitschaft, ihre langjährigen Erfahrungen und ihr wissenschaftliches Know-how mit mir zu teilen, für ihre freundliche Hilfe und Unterstützung bei der Erfüllung meiner mir gestellten wissenschaftlichen Aufgaben bedanke ich mich besonders bei Dr. Dang Lanh Hoang, Dr. Ursula Bentrup, Dr. Heide-Lora Zubowa, Dr. Michael Bartoszek, Dr. Matthias Schneider, Dr. Jörg Radnik, Dr. Marga-Martina Pohl, Herrn Reinhard Eckelt, Frau Jana Engeldinger.

Für die NMR-Messung möchte ich mich bei Herrn Prof. Michael Hunger, Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart und für die REM-EDX-Messungen bei Dr. Ralph Krähnert und Herrn Paul Benjamin, Institut für Chemie, TU Berlin, herzlich bedanken.

Allen Kolleginnen, Kollegen und Freunden in der Abteilung „Heterogen-katalytische Verfahren“ und beteiligten Analytiker im LIKAT möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft und die kollegiale, angenehme Arbeitsatmosphäre, die ich während meines Arbeitsaufenthalts erleben durfte, herzlich danken.

Ich möchte mich bei der Regierung der Sozialistischen Republik Vietnam für die finanzielle Förderung bedanken. Dem Leibniz-Institut für Katalyse e.V. danke ich für die Ermöglichung der Arbeit und für die finanzielle Unterstützung. Dem DAAD danke ich für seine vielfältige Unterstützung.



## Zusammenfassung

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag auf der Synthese Cu-modifizierter Silicoalumophosphat-Molekularsiebe der Struktur-Typen AFI (SAPO-5) und FAU (SAPO-37) und ihrer Anwendung als Katalysatoren für die oxidative Carbonylierung von Methanol (OCM) zu Dimethylcarbonat (DMC) in der Gasphase. Die Eignung Cu-modifizierter Silicoalumophosphat-Molekularsiebe ist bisher noch nicht untersucht worden.

Es wurden verschiedene Syntheseverfahren (konventionelles Erhitzen des Synthesegels durch Wärmeübertragung oder Erhitzen durch Mikrowellenstrahlung), unterschiedliche Entfernung der für die Synthese verwendeten organischen Templatverbindungen (thermische Zersetzung oder Extraktion durch methanolische HCl) sowie unterschiedliche Wege der Cu-Modifizierung (direkt während der Synthese, postsynthetisch durch Imprägnierung oder durch Festkörperionenaustausch (SSIE)) angewendet.

Die Charakterisierung der Syntheseprodukte erfolgte durch Elementanalyse (ICP-OES, CHN), XRD, XPS, SEM, TG/DTA, N<sub>2</sub>-Adsorption, UV-vis-, <sup>1</sup>H-MAS-NMR- und FTIR-Spektroskopie (mit Pyridin und CO als Sondenmolekülen), temperaturprogrammierte Desorption von NH<sub>3</sub> (für Cu-freie Proben) und Reduktion mit H<sub>2</sub> (für Cu-haltige Proben).

Die katalytischen Tests wurden mit MeOH-CO-O<sub>2</sub>-Gemischen in Festbett-Strömungsreaktoren bei Normaldruck bzw. bei erhöhtem Druck (3 bar) im Temperaturbereich von 120 bis 220 °C durchgeführt.

CuSAPO-5-Molekularsiebe frei von Fremdphasen ließen sich durch hydrothermale Kristallisation in der MW bis zu einem Cu-Gehalt von maximal 3 Ma.% synthetisieren. Durch isomorphe Substitution von P durch Si und Al durch Cu im AFI-Gitter entstehen Brønsted-acide Zentren. Daneben konnten durch FTIR-Untersuchungen mit Pyridin als Probenmolekül zwei Arten von Lewis-aciden Zentren nachgewiesen werden. Ein signifikanter Teil des Cu liegt in CuSAPO-5-Molekularsieben als Extragitter-Gitter Cu<sup>2+</sup>-Spezies in Form von Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup>-Oxokationen oder CuO<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 2) Agglomeraten vor. In kalzinierten CuSAPO-5-Molekularsieben mit einem Cu-Gehalt von 3 Ma.% ist kristallines CuO durch XRD nachweisbar. Die hydrothermal kristallisierten CuSAPO-5-Molekularsiebe erwiesen sich aufgrund der maximal integrierbaren Cu-Konzentration von 3 Ma.% als gering aktive Katalysatoren für die OCM.

Katalysatoren mit Cu-Gehalten höher als 3 Ma.% ließen sich durch Imprägnierung der templatfreien SAPO-5-Molekularsiebe mit Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösungen und Kalzinierung herstellen

(Cu/SAPO-5), wobei Cu ausschließlich außerhalb des AFI-Gitters vorliegt, anders als bei hydrothermal synthetisierten CuSAPO-5-Proben. Im Unterschied zu CuSAPO-5-Proben (hydrothermal synthetisiert mit Cu-haltigen Synthesegelen) hatte eine inerte Behandlung („Aktivierung“) der imprägnierten SAPO-5-Proben bei 650 °C für mindestens 6 h durch den SSIE von Cu Kationen in die Molekularsieb-Matrix einen deutlich positiven Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften.

Die durch Imprägnierung hergestellten Cu/SAPO-5-Katalysatoren mit einer Cu-Beladung von 7 bis 10 Ma.% wiesen eine bessere Effizienz für die OCM auf als CuSAPO-5-Molekularsiebe und zeigten höhere MeOH-Umsätze sowie höhere Selektivitäten zu DMC.

Die Synthese von SAPO-37 frei von Fremdphasen gelang nach Optimierung der Synthesevorschrift, insbesondere der Kristallisationszeit. Durch eine Templatextraktion mit methanolischer HCl konnte die Amorphisierung des templatfreien SAPO-37-Materials durch Luftfeuchtigkeit, wie sie nach konventioneller Kalzinierung beobachtet wird, vermieden werden. Kupfer wurde auf wasserfreiem Wege in das extrahierte SAPO-37-Molekularsieb durch SSIE eingebracht, ausgehend von einem Cu(II)-Acetylacetonat/SAPO-37-Pulvergemisch. Diese Strategie ist zum ersten Mal verwendet worden und vermeidet eine Zerstörung der Struktur durch die postsynthetische Modifizierung mit Cu.

Unter moderatem Druck und im Temperaturbereich von 130 bis 140 °C erreichten Cu-SAPO-37-Katalysatoren MeOH-Umsätze von ca. 4 % mit einer DMC-Selektivität von ca. 55 %. Das hauptsächliche Nebenprodukt ist Dimethoxymethan mit Selektivitäten von ca. 40 %.

Katalysatoren des FAU-Strukturtyps sind für die OCM geeigneter als Katalysatoren des AFI-Strukturtyps, höchstwahrscheinlich aufgrund des dreidimensional verlaufenden Porensystems, hoher Oberflächen und einer hohen Konzentration an aciden Zentren, an denen eine größere Menge an isolierten, reaktiven Cu-Spezies fixiert werden kann. Kristallines Cu<sub>2</sub>O und CuO fördern unselektive Nebenreaktionen wie die Bildung von Methylformiat sowie die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>.

Unter Normaldruck war die Leistungsfähigkeit von Cu-SAPO-37 mit einem Cu-Gehalt von 11 Ma.% vergleichbar mit einem Cu/Y-Zeolith mit 16 Ma.% Cu, dem laut Literatur bisher besten Cl-freien Katalysator für die OCM in der Gasphase.

*Stichwörter:* Cu-haltige Silicoalumophosphate, SAPO-5 (AFI), SAPO-37 (FAU), hydrothermale Kristallisation, Mikrowellen, Imprägnierung, Festkörper-Ionenaustausch, Oxidative Carbonylierung von Methanol (OCM), Dimethylcarbonat (DMC)

## Abstract

The key aspect of this dissertation is the synthesis of Cu-modified silicoaluminophosphate molecular sieves of structure types AFI (SAPO-5) and FAU (SAPO-37) and their application as catalysts for the oxidative carbonylation of methanol (OCM) to dimethylcarbonate (DMC) in the gas phase. The applicability of Cu-modified silicoaluminophosphate molecular sieves has not been investigated so far.

There have been carried out different synthesis routes (conventional heating of the synthesis gel by heat transfer or heating by microwave radiation), different methods of removal of organic templates used for synthesis (thermal decomposition or extraction by methanolic HCl) as well as different ways of Cu modification (direct integration during synthesis, by post-synthesis impregnation or by solid state ion exchange (SSIE)).

The characterization of synthesis products was achieved by elemental analysis (ICP-OES, CHN), XRD, XPS, SEM, TG/DTA, N<sub>2</sub> adsorption, UV-vis-, <sup>1</sup>H MAS NMR and FTIR spectroscopy (with pyridine and CO as probe molecules), temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub> (for Cu-free samples) and reduction with H<sub>2</sub> (for Cu-containing samples).

The catalytic tests were performed in packed-bed flow reactors at normal or elevated pressures (3 bar) within the temperature range of 120-220 °C using MeOH-CO-O<sub>2</sub> gas mixtures.

CuSAPO-5 molecular sieves free of alien phases could advantageously be synthesized by hydrothermal crystallization up to a maximum Cu content of 3 wt.% using microwave radiation. Brønsted acid sites were generated by isomorphous substitution of P by Si and Al by Cu within the AFI framework. Moreover, two kinds of Lewis acid sites could be identified by FTIR spectroscopy using pyridine as probe molecule. A significant part of Cu in CuSAPO-5 molecular sieves is present as extra-framework Cu<sup>2+</sup> species in form of Cu<sup>2+</sup>-O-Cu<sup>2+</sup> oxocations or as CuO<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 2) agglomerates. Crystalline CuO could be detected by XRD in calcined CuSAPO-5 molecular sieves at a Cu content of 3 wt.%. Hydrothermally synthesized CuSAPO-5 molecular sieves possessed low activity for the OCM due to the low possible Cu integration of ca. 3 wt.% during the synthesis.

Catalyst with Cu contents higher than 3 wt.% were prepared by impregnation of template-free SAPO-5 molecular sieves with Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solutions and calcination (Cu/SAPO-5) where Cu is exclusively located outside the AFI framework. Different from the CuSAPO-5 samples (hydrothermally synthesized with Cu containing synthesis gels), an inert post-treatment at 650

°C for at least 6 h showed a distinct influence for impregnated Cu/SAPO-5 samples promoting a SSIE of Cu cations into the molecular sieve matrix.

Thus, impregnated Cu/SAPO-5 catalysts with Cu contents of 7 to 10 wt.% reveal a better efficiency for the OCM than CuSAPO-5 molecular sieves yielding higher MeOH conversion and higher selectivity to DMC.

Synthesis of SAPO-37 free of alien phases could be accomplished after optimization of the synthesis recipe, specifically by adjustment of the crystallization time. Performing template extraction with methanolic HCl, the amorphization of the template-free SAPO-37 materials by humid air could be avoided, as normally observed after conventional calcination. Copper could be introduced into the extracted SAPO-37 molecular sieve materials through a SSIE using Cu(II) acetyl acetonate powder as Cu source. This strategy has been applied for the first time, and avoids a post-synthesis structural breakdown of the structure during Cu modification.

At moderate pressure and within the temperature range of 130 to 140 °C Cu-SAPO-37 catalysts reached 4.1 % of MeOH conversion with a DMC selectivity of ca. 55 %. The main by-product was dimethoxymethane with a selectivity of ca. 40 %.

Catalysts of FAU structure type are more suitable for the OCM than catalysts of the AFI structure type, most probably due to the three-dimensional pore system, large surface areas, and a higher concentration of acid sites that allow fixing a greater amount of reactive isolated Cu species. Crystalline Cu<sub>2</sub>O or CuO promote non-selective side reactions like methylformate formation as well as oxidation of CO to CO<sub>2</sub>.

Under normal pressure, the catalytic performance of Cu-SAPO-37 with 11 wt.% Cu loading was found comparable with a Cu/Y zeolite containing 16 wt.% Cu, the best Cl-free catalyst reported so far for the OCM in the gas phase.

*Keywords: Cu-containing silicoaluminophosphates, SAPO-5 (AFI), SAPO-37 (FAU), hydrothermal crystallization, microwaves, impregnation, solid state ion-exchange, oxidative carbonylation of methanol (OCM), dimethylcarbonate*



# Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung .....	1
1.1	Alumophosphat-Materialien und ihre Modifizierungen .....	1
1.1.1	Alumophosphate .....	1
1.1.2	Modifizierung durch Silizium und/oder Metalle .....	2
1.2	OCM zu DMC an Cu-haltigen Katalysatoren .....	4
1.2.1	Dimethylcarbonat - Verwendung und Syntheserouten .....	4
1.2.2	Katalysatoren für die OCM zu DMC .....	5
1.3	Ziele der Arbeit .....	9
1.3.1	Synthese der Katalysatoren .....	10
1.3.2	Charakterisierung .....	10
1.3.3	Katalytische Untersuchung .....	10
2.	Materialien und Methoden .....	11
2.1	Material-Synthese .....	11
2.1.1	Synthese von AFI-Materialien .....	11
2.1.1.1	Hydrothermalsynthese von Cu-freien SAPO-5 und AlPO-5 Proben .....	13
2.1.1.2	Hydrothermalsynthese von Cu-haltigen SAPO-5 und AlPO-5-Proben .....	14
2.1.1.3	Synthesen von Cu/SAPO-5 und Cu/AlPO-5 durch Imprägnierung .....	15
2.1.2	Synthese von FAU-Materialien .....	16
2.1.2.1	Hydrothermalsynthese von Cu-freiem SAPO-37 Material .....	16
2.1.2.2	Synthese von Cu-haltigen SAPO-37 durch Festkörper-Ionenaustausch (SSIE) .....	17
2.2	Charakterisierungsmethoden .....	18
2.2.1	Bestimmung der chemischen Zusammensetzung .....	18
2.2.2	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	19
2.2.3	Partikelgrößen-Verteilung .....	19
2.2.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und „Energiedispersive Röntgenbeugungs-Analyse“ (EDX) .....	19
2.2.5	Thermogravimetrie (TG) und Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) .....	19
2.2.6	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) .....	20
2.2.7	Proton magic angle spinning nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie) .....	20
2.2.8	Stickstoffadsorption (Brunauer-Emmet-Teller, BET) .....	21
2.2.9	Temperatur-Programmierte Desorption von Ammoniak (TPDA) .....	21
2.2.10	Temperatur-Programmierte Reduktion (TPR) .....	21
2.2.11	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) .....	22
2.3	Katalytische Untersuchungen .....	22
3.	AFI-Materialien .....	25
3.1	Identifizierung der AFI-Struktur durch XRD .....	25
3.2	Chemische Zusammensetzung .....	25
3.3	Partikelgrößen-Verteilung .....	26
3.4	Morphologie .....	27
3.5	Entfernung der Templatverbindungen .....	28
3.6	Stickstoffadsorption .....	30
3.7	Bestimmung der Acidität .....	31
3.8	Lokalisierung der Cu-Spezies und ihre Oxidationszustände .....	35
3.8.1	Charakterisierung der Cu-Spezies durch CO-Adsorption .....	35
3.8.2	TPR-Untersuchungen .....	39
3.8.3	XPS- und XRD-Untersuchungen .....	45
4.	Vergleich der mittels Mikrowelle und im Trockenschrank synthetisierten SAPO-5-Träger .....	51

4.1	Analyse der Struktur durch XRD.....	52
4.2	Stickstoffadsorption (BET).....	52
4.3	Chemische Zusammensetzung.....	53
4.4	REM-EDX-Untersuchungen.....	53
4.5	Bestimmung der Acidität durch TPDA.....	55
4.6	<sup>1</sup> H-MAS-NMR-Spektroskopie.....	57
5.	OCM-Reaktion an Cu-haltigen SAPO-5-Katalysatoren.....	61
5.1	OCM-Reaktion unter moderatem Druck.....	61
5.1.1	Untersuchung an Cu-imprägnierten SAPO-5-Proben.....	61
5.1.1.1	Einfluss der Aktivierung auf die OCM-Reaktion.....	61
5.1.1.2	Einfluss des Cu-Gehalts auf die OCM-Reaktion.....	62
5.1.1.3	Einfluss von Acidität der (γ)SAPO-5 <sub>TS</sub> -Träger auf die OCM-Reaktion.....	63
5.1.2	Untersuchung an den hydrothermal synthetisierten CuSAPO-5-Proben.....	65
5.1.3	Vergleich zwischen hydrothermal synthetisierten und imprägnierten Cu-haltigen SAPO-5-Proben .....	66
5.2	OCM-Reaktion unter Normaldruck .....	67
6.	FAU-Materialien.....	71
6.1	Cu-freie SAPO-37.....	71
6.1.1	Bestimmung der Kristallisationszeit und Analyse der Struktur durch XRD .....	71
6.1.2	Morphologie und chemische Zusammensetzung.....	72
6.1.3	Entfernung der Templatverbindungen .....	73
6.1.4	Stickstoffadsorption .....	77
6.1.5	Bestimmung der Acidität durch TPDA.....	79
6.2	Cu-haltige SAPO-37-Proben.....	81
6.2.1	Chemische Zusammensetzung.....	81
6.2.2	Stickstoffadsorption .....	82
6.2.3	XRD-Untersuchungen.....	83
6.2.4	TPR-Untersuchungen.....	86
7.	OCM-Reaktion an Cu-haltigen SAPO-37-Katalysatoren.....	89
7.1	OCM-Reaktion unter moderatem Druck.....	89
7.2	OCM-Reaktion unter Normaldruck .....	90
7.2.1	Einfluss der Templatextraktions-Methode.....	92
7.2.2	Stabilität der Katalysatoren.....	93
7.2.3	Vergleich mit der (16)Cu/Y-Probe .....	93
8.	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	95
8.1	Cu-haltige SAPO-5-Katalysatoren.....	95
8.2	Cu-haltige SAPO-37-Katalysatoren.....	96
8.3	Ausblick .....	97
	Literaturverzeichnis .....	99
	Anhang .....	103
	Veröffentlichungen .....	115
	Lebenslauf.....	117
	Erklärung.....	119

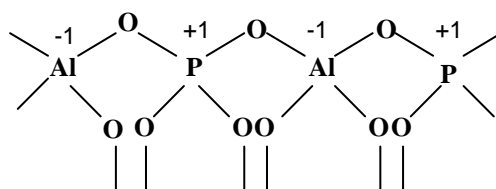
## 1. Einleitung

In diesem Kapitel werden zunächst Alumophosphate und ihre Modifizierungen sowie der wissenschaftliche Kenntnisstand der oxidativen Carbonylierung von MeOH (OCM) zu Dimethylcarbonat (DMC) beschrieben. Danach werden die Zielsetzungen der in dieser Dissertation durchgeführten Forschung dargestellt.

### 1.1 Alumophosphat-Materialien und ihre Modifizierungen

#### 1.1.1 Alumophosphate

Kristalline, mikroporöse Alumophosphate (AlPOs) wurden erstmals 1961 von d'Yvoire beschrieben [1] und seit 1982 in den Union Carbide Laboratories systematisch entwickelt und erforscht [2, 3]. Im Unterschied zu den Zeolithgittern ist das Alumophosphat-Gitter aus alternierenden  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{PO}_4$ -Tetraedern aufgebaut, so dass das Al/P-Verhältnis = 1 und die Neutralität des Gitters gewährleistet ist. Die Zusammensetzung der Alumophosphate kann durch die allgemeine Formel  $x(\text{AlO}_2)_x(\text{PO}_2)_y\text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden. Das AlPO-Gerüst ist in Abb. 1 dargestellt:



**Abb. 1** Darstellung des AlPO-Gerüsts

Trotz der scheinbaren Einfachheit der schematischen Darstellung in Abb. 1 verfügen Alumophosphat-Molekularsiebe über eine große strukturelle Vielfalt. Ein großer Teil der bisher entdeckten ca. 40 Struktur-Typen hat analoge Alumosilicat-Zeolith-Strukturen.

Typischerweise werden AlPO-Synthesen ausgehend von einer wässrigen Phase, dem Synthesegel, das eine Al-Quelle, eine P-Quelle und ein strukturdirektierendes Agens (Templat), meist ein Amin und/oder ein quaternäres Ammoniumsalz, enthält, bei 100-250 °C in einem Autoklaven unter autogenem Druck durchgeführt [4]. Die im Verlauf der hydrothermalen Kristallisation im Autoklaven stattfindenden chemischen Prozesse sind komplex und entziehen sich noch weitgehend einer direkten Steuerung.

Abgesehen von Temperatur und Zeit ist die Ausbildung des Strukturtyps von vielen weiteren Parametern wie der Synthesegel-Zusammensetzung, den Reaktand-Eigenschaften, der Art des Templats, des pH-Wertes usw. abhängig. Unter diesen Parametern spielt das Templat eine sehr wichtige Rolle als strukturdirektierende Substanz. Ohne Templat wäre die Kristallisation der gewünschten mikroporösen Struktur nicht möglich. Die strukturdirektierenden Eigenschaften variieren in weiten Grenzen. So führen einerseits ca. 20 verschiedene Template zur Bildung der AFI-Struktur [4]. Andererseits bilden einige Template durch geringfügige Änderungen der Synthese-Parameter andere Gitter-Strukturen [5, 6]. Nach der Synthese müssen die Template, die in den Syntheseprodukten die Poren blockieren, durch Kalzinierung

an Luft (Ausbrennen) oder chemische Methoden entfernt werden, um die Poren des Materials und damit die Porenoberfläche für Anwendungen nutzbar zu machen.

### 1.1.2 Modifizierung durch Silizium und/oder Metalle

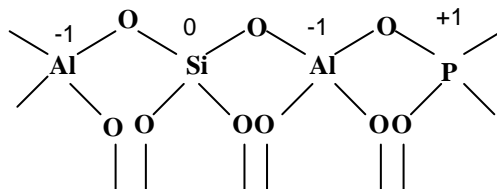
Wie oben schon erwähnt wurde, weisen die AlPO-Molekularsiebe nicht nur eine strukturelle, sondern auch eine kompositionelle Vielfalt auf. Diese entsteht dadurch, dass Aluminium und Phosphor im Gitter von anderen Elementen (wie z. B. Silizium, Erdalkalimetallen, Übergangsmetallen) isomorph ersetzt werden können. Wenn Silizium oder Metalle die ersetzenden Elemente sind, werden Alumophosphate der SAPO-*n*- bzw. MeAPO-*n*-Klasse erhalten. Wenn Silicium und ein Metall (z. B. Cu) gleichzeitig die ersetzenden Elemente sind, erhält man MeSAPO-*n*- (z.B. CuSAPO-*n*-) Materialien.

#### *Silicoalumophosphate*

Die Substitution von Si im AlPO-Gitter kann durch unterschiedliche Mechanismen stattfinden:

- 1 Si-Atom ersetzt 1 Al-Atom. In der Literatur wird diese Art der Substitution als SM I bezeichnet.
- 1 Si-Atom ersetzt 1 P-Atom, in der Literatur als SM II bezeichnet.
- 2 Si-Atome ersetzen 1 Al- und 1 P-Atom, in der Literatur SM III genannt.

Detaillierte Untersuchungen zeigen aber, dass der Einbau von Si durch isomorphe Substitution nur durch SM II und SM III erfolgt. Die Substitution durch SM I kann nicht stattfinden, da Si-O-P-Bindungen nicht existieren [7-10]. Wenn der Si-Einbau von Si durch SM II erfolgt, wird das Gitter negativ geladen. Jedes (vierwertige) Si-Atom, das ein fünfwertiges P-Atom ersetzt, erzeugt eine Ladung von -1. Wenn diese negative Ladung durch ein Proton kompensiert wird, entsteht Brønsted-Acidität, und diese verändert die katalytischen Eigenschaften des Materials. Die Substitution von Si durch SM III verändert die Ladung des Gitters nicht, d.h., es wird keine Brønsted-Acidität generiert. Trotzdem verstärkt eine Kombination zwischen SM II und SM III die Brønsted-Acidität, die durch SM II erzeugt wird und führt zur Bildung von Si-Inseln in den Kristallen (s. S. 51). Der Einbau von Si im Gitter durch einen SM II-Mechanismus kann, wie in Abb. 2 dargestellt, veranschaulicht werden:

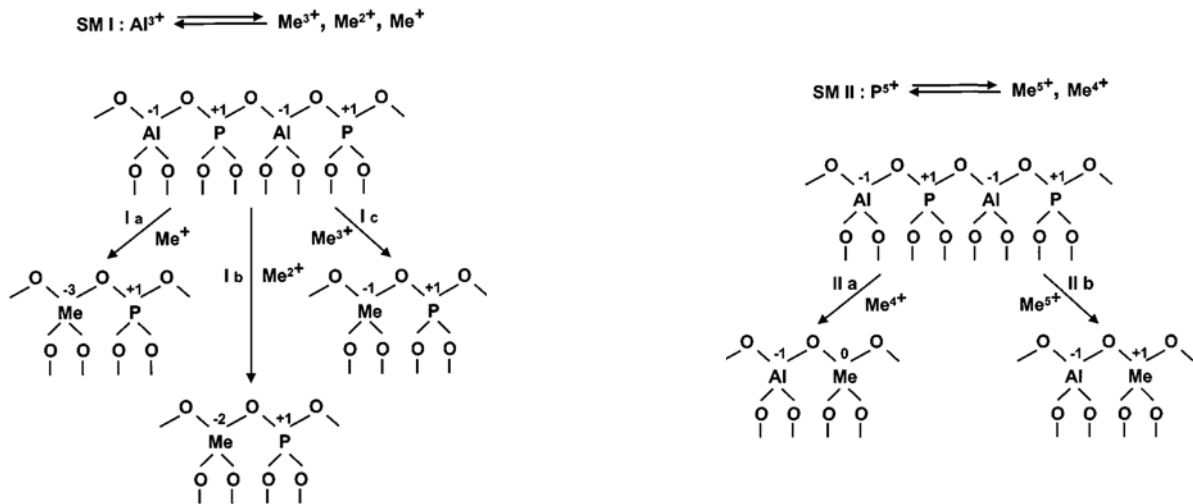


**Abb. 2** Darstellung des SAPO-Gerüsts (SMII-Mechanismus).

#### *MeAPO- und MeSAPO-Molekularsiebe*

Die isomorphe Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  und/oder  $\text{P}^{5+}$  im AlPO-Gitter durch Metall-Ionen kann durch die Mechanismen SM I und SM II erfolgen. SM I entspricht der Substitution von Al durch einwertige Metall-Ionen (SM Ia), zweiwertige Metall-Ionen (SM Ib) oder dreiwertige

Metall-Ionen (SM I c), während SM II die Substitution von P durch vierwertige Metall-Ionen (SM II a) oder fünfwertige Metall-Ionen (SM II b) beschreibt [11]. Diese Mechanismen sind in Abb. 3 dargestellt.



**Abb. 3** Isomorphe Substitution von Metall-Ionen im AlPO-Gitter.

Es ist bekannt, dass die Substitution nach SM Ia, Ib, IIa einerseits Brønsted-acide Zentren (also acide OH-Brücken) ebenso wie Lewis-acide Zentren (aus fehlendem Gitter-Sauerstoff stammende anionische Gitterlücke) im AlPO-Gitter erzeugen kann. Andererseits erzeugt die Inkorporation eines Übergangsmetall-Kations, das seinen Oxidationszustand leicht ändern kann, ein Redox-Zentrum. Die Kombination von aciden und Redox-Zentren öffnet den Weg zur Entwicklung neuartiger Katalysatoren, die sowohl bifunktionelle als auch formselektive Eigenschaften aufweisen. Es ist klar, dass für die Beherrschung sowie die Optimierung katalytischer Eigenschaften dieser Systeme Erkenntnisse über die Position sowie die lokale Struktur der eingebauten Kationen erforderlich sind.

Eine erfolgreiche isomorphe Substitution in das AlPO-Gitter wurde bislang für mehr als 17 Elemente berichtet [4]. Unterschiedliche Charakterisierungstechniken wurden eingesetzt, um strukturelle Zustände substituierter Kationen zu untersuchen. Nichtsdestoweniger lässt sich generell feststellen, dass die Position eingebauter Kationen im Gitter schwer zu ermitteln ist, da die bei isomorpher Substitution erreichbare Konzentration von Metallen üblicherweise sehr niedrig ist und die Position der Kationen sich durch Vorbehandlung der Proben oder durch die Messmethodik selbst verändern kann.

Neben dem Einbau anderer Elemente in das Gitter kann man auch durch Imprägnierung oder Ionenaustausch eine nachträgliche Modifizierung von SAPO-*n* oder MeAPO-*n*-Materialien durchführen, bei der höhere Metall-Gehalte erreicht werden können.

### 1.2 OCM zu DMC an Cu-haltigen Katalysatoren

#### 1.2.1 Dimethylcarbonat - Verwendung und Syntheserouten

##### *Dimethylcarbonat (DMC) und Verwendung*

DMC ist eine organische Verbindung und kann als der Dimethylester der Kohlensäure ( $\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ ) angesehen werden. Es ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 90 °C und einem Dampfdruck von 53 hPa bei Raumtemperatur (RT) [12]. Wegen seiner chemischen Reaktivität und Verwendbarkeit einerseits und wegen der nicht-toxischen Eigenschaften, der biologischen Abbaubarkeit sowie der geringen Kapazität zur photochemischen Bildung von Ozon (photochemical ozone creation potential, POCP) andererseits [15] kann DMC den „grünen“ Chemikalien zugeordnet werden und die Anwendung von DMC entspricht den Zielen der „grünen Chemie“ [13-19].

DMC kann als Kraftstoff-Additiv verwendet werden, um die Kraftstoffqualität, wie z. B. die Oktanzahl, zu erhöhen [14, 18]. Ferner reduziert es die Freisetzung von Russpartikeln bei der Verbrennung von Dieselmotorkraftstoff [20, 21]. Darüber hinaus zeigt DMC eine höhere Wirkung als Methyl-*tert*-Butyl-Ether (MTBE) bei der Reduzierung der Emission von CO, Formaldehyd sowie von nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen aus Treibstoffen. Dies kann auf den höheren Sauerstoffgehalt des DMC (53,5 %) im Vergleich zum MTBE (18,2 %) zurückgeführt werden. Mit Hilfe von DMC kann auch das hoch toxische Phosgen in der Synthese von Polycarbonaten ersetzt werden; andere wichtige Chemieprodukte wie Isocyanate oder Carbamate könnten folgen. Darüber hinaus kann DMC toxische Substanzen als Methylierungs- bzw. Methoxycarbonylierungsmittel ersetzen [15, 16, 18, 22]. DMC wird als eine viel versprechende Alternative für Toluol, Ketone sowie Essigester als Lösungsmittel in Betracht gezogen. Dank seiner starken Solvatisierungsfähigkeit wird DMC ebenfalls zunehmend als Elektrolyt für Li-Batterien sowie wieder aufladbare Li-Akkus verwendet [15, 18]. In der chemisch-organischen Feinsynthese werden Alkylcarbonate darüber hinaus als exzellentes Reaktionsmedium empfohlen [23, 24].

##### *Syntheserouten zu Dimethylcarbonat*

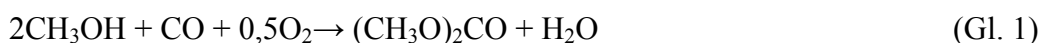
Der klassische Prozess für die Herstellung von DMC, der bis zum Anfang der 1980er Jahre hauptsächlich von der Bayer AG (Deutschland) und der Société Nationale des Poudres et Explosifs (SNPE, Frankreich) betrieben wurde, besteht in der Umsetzung von Methanol mit Phosgen [18]. Dieser Prozess führt jedoch zu hohen Aufwendungen für die Sicherheit der Produktion und wird deshalb in keinen neuen Anlagen mehr realisiert. Aufgrund der steigenden Nachfrage und seiner „grünen“ Eigenschaften findet die Herstellung von DMC breite Aufmerksamkeit und entsprechend zahlreich sind die Untersuchungen der neuen, insbesondere phosgenfreien Synthesewege.

Das von der Eni S.p.A. (Italien) eingeführte OCM-Verfahren basiert auf der Reaktion von Methanol mit CO und O<sub>2</sub> in der Flüssigphase [15, 18, 25]. Ein weiteres Verfahren wurde von der Ube Industries, Ltd (Japan) entwickelt, um DMC aus MeOH und NO in Gegenwart von

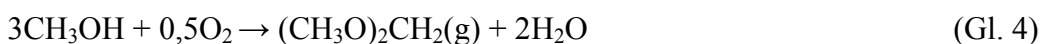
O<sub>2</sub> über Methylnitrit zu synthetisieren (Ube-Zweistufen-Prozess). Ein anderer Syntheseweg der Umesterung von Ethylencarbonat mit Methanol wurde von Texaco und Shell u.a. in China industriell realisiert [26, 27]. Weitere mögliche Syntheserouten basieren auf der Umesterung von Harnstoff mit Methanol [14] oder der direkten Reaktion zwischen Methanol und CO<sub>2</sub> [17, 18, 28-32]. Alle diese Prozesse beinhalten gravierende Nachteile, die entweder in hohen Eduktkosten bzw. hohem Aufwand für Technik und Sicherheit oder niedriger Aktivität bestehen. Aus diesen Gründen gewinnt die OCM-Reaktion in der Gasphase als effiziente Syntheseroute besondere Aufmerksamkeit. Es kann festgestellt werden, dass die direkte OCM-Reaktion zu DMC [33-44] die aussichtsreichste Variante zu sein scheint, zumindest solange sich die erzielbaren Ausbeuten an DMC durch die direkte Verwendung von CO<sub>2</sub> [17, 28-32] nicht erheblich verbessern lassen.

#### *OCM zu DMC in der Gasphase*

Bei der Dow Chemical Company wurde seit den 80er Jahren die OCM zu DMC in der Gasphase intensiv untersucht [43, 44]. Sie basiert auf der gleichen Reaktion, die aus dem oben genannten Verfahren der Enichem in der flüssigen Phase bekannt ist (Gl. 1).



Neben einem Aktivitätsproblem eines entsprechend hohen MeOH-Umsatzes hat die Reaktion auch ein Selektivitätsproblem. Die möglichen Nebenprodukte sind entsprechend den unten beschriebenen Reaktionen (Gl. 2) Dimethylether (DME), (Gl. 3) Methylformiat (MF), (Gl. 4) Dimethoxymethan (DMM) und (Gl. 5) Methylacetat (MA):



Deshalb müssen OCM-Katalysatoren neben ausreichender Aktivität auch DMC-selektiv sein.

#### 1.2.2 Katalysatoren für die OCM zu DMC

Die Katalysatorentwicklung für diese Reaktion konzentriert sich im Wesentlichen auf die Synthese von Cu-haltigen Katalysatoren. Die so zugänglichen Katalysatoren können in zwei Hauptgruppen unterteilt werden, in chloridhaltige und chloridfreie Cu-Katalysatoren.

##### *Chloridhaltige Katalysatoren*

Bei den für die DMC-Bildung aktiven Katalysatoren scheint die Anwesenheit von Chlorid notwendig zu sein [45, 46]. Obwohl eine präzise Erklärung über den Einfluss von Chlorid noch nicht bekannt ist, existieren Vorstellungen über mögliche Gründe. Demnach dient Chlorid als Brücke zwischen Cu-Ionen und einer der Reaktanden. Dies führt zur Zunahme des sog. Inner-Sphere-Elektronentransfers, der für Elektronen-Transferreaktionen in flüssiger Phase schon bekannt ist. Dabei werden Elektronen über chemische Bindungen anstatt über Orbital-Überlagerungen transferiert, was die Kinetik der Reaktion beeinflusst und die

Geschwindigkeit von Reduktion und Oxidation erhöhen würde. Eine andere Möglichkeit für den Einfluss von Chlorid ist die Veränderung der Reduktionsfähigkeit von Cu-Spezies in Abhängigkeit von der Natur der Atome, an denen Cu-Ionen fixiert sind. Es wurde vorgeschlagen, dass die geeignete Reduktionsfähigkeit des Cu durch die Koordination zu Chlorid erzeugt werden kann, was günstig für die DMC-Bildung sein kann [47].

Die Katalysatoren, die mit  $\text{CuCl}_2$  [44] bzw.  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  (bezeichnet als Wacker-Katalysator) oder  $\text{CuCl}$  [47-49],  $\text{CuCl}_2\text{-NaOH}$  [41] und Aktivkohlen als Träger synthetisiert werden, weisen die bislang besten katalytischen Eigenschaften für die OCM auf. An  $\text{CuCl}_2\text{-NaOH}$ /Aktivkohle mit einem Cu-Gehalt von 4,6 % erreicht der MeOH-Umsatz ca. 22 % und die DMC-Selektivität 85 %. Die Materialien mit hoher spezifischer Oberfläche und geordneter Porenstruktur, wie  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen (MCM-41, MCM-48, SBA-15), sind geeignet als Trägermaterialien für die Immobilisierung von  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ , die als gute Katalysatoren für die DMC-Synthese gelten [45, 46]. Drake et al. [34] haben vermutet, dass die hohe Dispersität von  $\text{Cu}^+$  zu einer hohen Aktivität und DMC-Selektivität führt. Die Aktivität der Cu-Zentren wird von einer geringen Menge an  $\text{CuCl}$  gefördert.

Eine wichtige Klasse von mikroporösen Trägern sind Zeolithe oder Alumosilikate [37, 39, 40, 50], die auch für die Synthese von OCM-Katalysatoren genutzt werden können. Zhang et al. [39, 40] berichteten, dass von den verschiedenen  $\text{CuCl}$ -Katalysatoren unter Nutzung von Y-, ZSM-5- und MOR-Zeolithen als Träger, der Katalysator  $\text{CuCl/Y}$  die beste Aktivität und die höchste Selektivität für DMC aufwies. Dies wurde auf die nachgewiesene schwache Adsorption von CO zurückgeführt. Im Vergleich zu den Si:Al-Verhältnissen in Cu/ZSM-5 und Cu/MOR führt das geringere Verhältnis von Si zu Al im Cu/Y-Gerüst zu einer geringeren Bindungsenergie zwischen  $\text{Cu}^+$  und CO. Deshalb kann an den  $\text{Cu}^+$ -Kationen adsorbiertes CO leicht durch Methoxy-Spezies ersetzt werden.

Anhand der bisherigen Forschungsergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass  $\text{CuCl}$ -haltige Katalysatoren - unabhängig von der Art des Trägers - die besten Ergebnisse in der OCM zu DMC ergeben. Dennoch zeigen diese chloridhaltigen Katalysatoren eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit, die zur  $\text{HCl}$ -Freisetzung und damit zur Korrosion der technischen Anlage sowie zur Desaktivierung des Katalysators führt.

### *Chloridfreie Katalysatoren*

Um die oben genannten Nachteile der chloridhaltigen Cu-Katalysatoren zu beseitigen, hat man seit Jahren versucht, chloridfreie Katalysatoren mit vergleichbarer Leistungsfähigkeit zu entwickeln. Dabei dienen die folgenden Erkenntnisse als Leitlinien der Katalysatorentwicklung.

Redox-Vorgänge an den Aktivzentren sind für den Ablauf der Reaktion erforderlich. Im Falle des Kupfers ist daher die Stabilisierung des einwertigen Cu-Ions wichtig, da sowohl die Oxidation zu  $\text{Cu}^{2+}$  als auch die Reduktion zu metallischem Kupfer zur Desaktivierung führen würden. Eine möglichst hohe Konzentration an zugänglichen Aktivzentren ist erwartungsgemäß erforderlich. Zur Stabilisierung der hohen Konzentration von Aktivzentren



sind daher oberflächenreiche, poröse Materialien als Träger einzusetzen. Besonders geeignet dafür sind solche Materialien, die hohe Oberflächen und Mikro-/Mesoporosität aufweisen.

Für die Herstellung eines aktiven Kupfer-Einzelkomponenten-Katalysators kann man von zweiwertigem Kupfer ausgehen. Ein  $\text{Cu}^{2+}$ -haltiger Katalysator muss jedoch durch geeignete postsynthetische Maßnahmen aktiviert werden, um damit den Übergang zu  $\text{Cu}^+$  zu erleichtern. Eine Beeinflussung des  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  Redox-Gleichgewichts ist nicht nur über die Temperatur, sondern auch über die Konzentration von Protonen des Trägers, die nach dessen Modifizierung verbleibt, möglich. Damit erscheint die Modifizierung des Katalysators durch Promotoren ein attraktiver Weg zur positiven Beeinflussung seiner Aktivität.

Nach diesen Leitlinien findet man bisher, dass mit Cu-Ionen ausgetauschte Zeolithe am besten für die DMC-Synthese geeignet sind. 1996 hat King erstmalig beschrieben, dass mit Cu-Ionen ausgetauschte Y-Zeolithe aktive Katalysatoren für die DMC-Synthese durch OCM bei 130 °C sein können [37]. Dabei erwiesen sich Katalysatoren, die durch Cu-Ionenaustausch in flüssiger Phase präpariert und in einem Inertgas bei 450 °C vorbehandelt wurden, als besonders aktiv. Durch diese Behandlung wird  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$ , das für die DMC-Bildung erforderlich ist, autoreduziert. Allerdings ist die katalytische Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren wegen des geringen Gehalts an ausgetauschtem Cu noch sehr begrenzt.

Richter et al. [35, 36, 51] haben nachgewiesen, dass auch chloridfreie, durch Imprägnierung hergestellte Cu(II)-haltige Y-Zeolith-Katalysatoren nach einer speziellen Aktivierung in Ar bei hoher Temperatur von 700-725 °C Aktivität für die Reaktion aufweisen. Durch diese Aktivierung soll  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  autoreduziert werden, jedoch wandern auch die  $\text{Cu}^+$ -Kationen von der äußeren Oberfläche ins Innere des Materials. Dabei wird  $\text{Cu}^+$  durch einen sogenannten Festkörper-Ionenaustausch (Solid State Ion Exchange, SSIE) an den Brønsted-Säurezentren des Zeoliths fixiert. In katalytischen Tests unter Normaldruck betrug die Raum-Zeit-Ausbeute von DMC  $100 \text{ g}_{\text{DMC}} \cdot \text{l}^{-1}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}^{-1}$  bei einer Gasvolumenbelastung (GHSV = gaseous hourly space velocity) des Katalysators von  $3000 \text{ h}^{-1}$  und einer Reaktionstemperatur von 150 °C. Unter diesen Bedingungen können die Katalysatoren bis 100 h ohne signifikante Desaktivierung betrieben werden.

Durch die Ergebnisse dieser Arbeiten kann man also feststellen, dass die offensichtlich wichtige Rolle von Chlorid-Anionen in chloridhaltigen Katalysatoren durch das anionische Zeolith-Gitter übernommen wird und damit eine geeignete Reduktionsfähigkeit von Cu-Spezies für die DMC-Bildung ermöglicht wird [47].

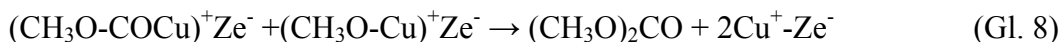
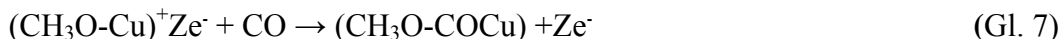
#### *Mögliche Mechanismen der oxidativen Carbonylierung von Methanol*

Bei der Untersuchung der DMC-Bildung haben Sageusa et al. [52] und Romano et al. [25] die Bildung von  $(\text{CH}_3\text{-O-Cu})^+$ -Gruppen beobachtet. Davon ausgehend haben die Autoren einen Mechanismus vorgeschlagen, bei dem CO in die Cu-O-Bindung insertiert wird und danach das „Monomethylcarbonat“ weiter mit einem benachbarten Methoxyspezies zum DMC reagiert. King [37, 53] und Anderson und Root [33, 50] haben diesen Mechanismus durch

ihre Arbeiten bestätigt. Im ersten Schritt wird das auf dem Cu/Y-Zeolith adsorbierte Methanol durch Sauerstoff in Methoxyspezies umgewandelt [33, 53] (Gl. 6).

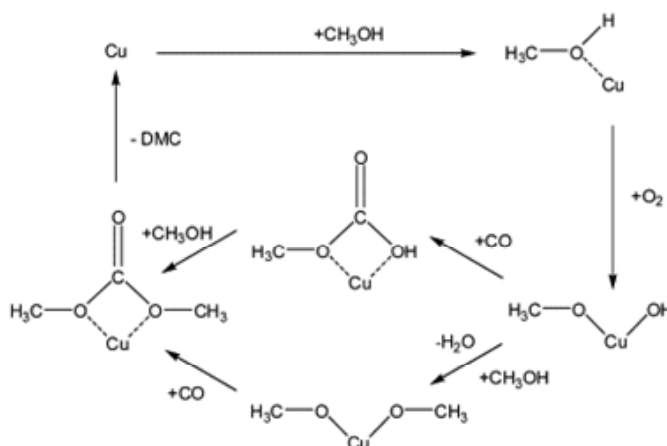


Im zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt findet die Insertion von CO in die Cu-O-Bindung des Methoxids statt (Gl. 7) und in einem weiteren Schritt reagiert das Monomethylcarbonat mit einem benachbarten Methoxid zum DMC (Gl. 8):



Im Unterschied zu den Wacker-analogen Katalysatorensystemen, bei denen eine wasserhaltige Lösung von  $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$  auf einen Träger mit hoher Oberfläche aufgebracht wird, läuft der Redox-Zyklus  $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$  im System CuCl-Zeolith ohne Pd ab.  $\text{Cu}^{2+}$ -Methoxychlorid wird nach der Oxidation von  $\text{Cu}^+$  zu  $\text{Cu}^{2+}$  gebildet, und die Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  erfolgt durch CO [34]. Die DMC-Bildung findet jedoch auch ohne  $\text{Cu}^{2+}$ -Methoxychlorid als Zwischenprodukt statt [50].

Zhang et al. [38] haben für die DMC-Bildung an einem CuCl/Y-Katalysator den folgenden Mechanismus vorgeschlagen.



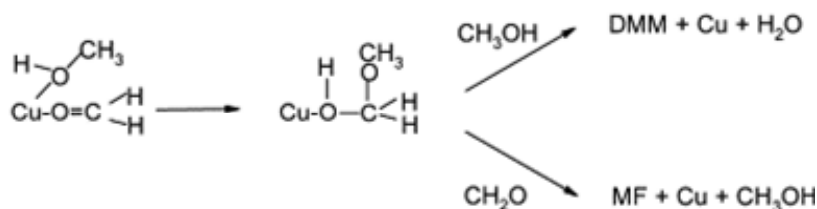
**Abb. 4** Mechanismus der DMC-Bildung auf dem CuCl/Y-Katalysator [38].

Die Bildung von Wasser (Gl. 1, S. 5) ist ein Störfaktor für die DMC-Synthese. In der Tat wird Wasser bei hohem Druck an katalytisch aktiven Zentren adsorbiert, und die Adsorption von Methanol und die Bildung der Methoxyspezies wird dadurch behindert.

Nebenprodukte der OCM-Reaktion sind wie oben schon angemerkt Dimethoxymethan (DMM), Methylformiat (MF) und Dimethylether (DME). Die Bildung von DMM kann auf zwei Routen erfolgen. Eine ist die Reaktion zwischen MeOH und  $\text{O}_2$  [54, 55]; es wurde vermutet, dass zuerst Formaldehyd langsam gebildet wird und die Folgereaktion von Formaldehyd mit MeOH zu DMM schnell abläuft. Deshalb ist Formaldehyd als Produkt in der Gasphase nicht nachweisbar [33, 50]. Die andere ist die Reaktion zwischen MeOH,  $\text{O}_2$  und CO [35]. DMM ist nicht toxisch, hat eine gute Materialverträglichkeit und eine hohe

Selbstzündungsfähigkeit, so dass es als umweltfreundlicher Zusatz zum Dieseldieselkraftstoff geeignet ist [56].

Methylformiat (MF) wird bei der Veresterung zwischen Methanol und Ameisensäure, die aus der Weiteroxidation von Formaldehyd stammt, gebildet. MF dient als Zwischenprodukt für chemische Umsetzungen, die zu einer Reihe von Chemikalien führen [57]. In Abb. 5 ist das von Zhang et al. [38] vorgeschlagene Schema für die Bildung der Nebenprodukte DMM und MF, die auf einer Coadsorption von MeOH und Formaldehyd an Cu beruhen, dargestellt:



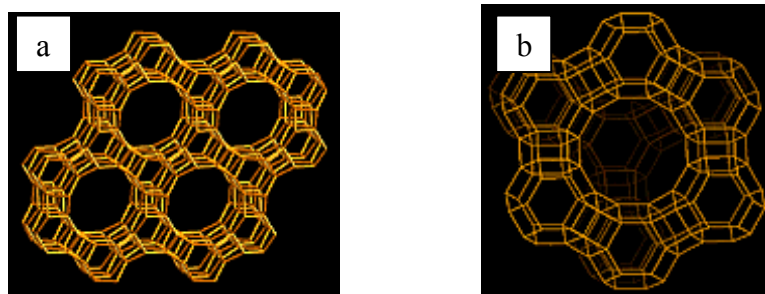
**Abb. 5** Mechanismus der Nebenproduktbildung [38].

Dimethylether (DME) wird vermutlich vorrangig an den aciden Zentren der Katalysatoren gebildet. DME wurde in flüssiger Form als Lösemittel und als Reaktand für viele industrielle Prozesse verwendet. DME lässt sich ebenfalls als ein Kraftstoff-Zusatz für den Dieselmotor verwenden [58]. Die Bildung von DME kann neben der Veretherung ebenfalls aus der Hydrolyse oder der thermischen Zersetzung von DMC erfolgen [35].

### 1.3 Ziele der Arbeit

Bislang wurden zahlreiche Cu-haltige Katalysatoren, insbesondere Cu-haltige Zeolithe, für die OCM zu DMC untersucht [33-36, 44-47, 50]. Die katalytische Leistungsfähigkeit dieser Katalysatoren reicht jedoch noch nicht für die industrielle Nutzung aus. Ein bisher für diese Reaktion neues, poröses Trägersystem ist die Familie der Alumophosphate. Aus diesem Grund war das Ziel der Arbeit, geeignete Alumophosphat-Strukturen auszuwählen, diese zu synthetisieren und durch Modifizierung so zu funktionalisieren, dass diese die OCM-Reaktion zu den Wertprodukten DMC (und DMM) beschleunigen.

Die Katalysatora Auswahl sollte zu solchen porösen Festkörpern führen, die über Porendurchmesser verfügen, die größer als die Dimension des DMC-Moleküls, 0,417 nm, sind [59]. Unter den Alumophosphaten besitzen die Molekularsiebe mit den Strukturen AFI und FAU relativ große Porensysteme aus zwölf miteinander über Ecken verbundenen  $\text{TO}_4$  (T = Al, P) Tetraedern, deren Poreneingänge Durchmesser von 0,73-0,75 nm betragen. Die AFI-Molekularsieb-Struktur hat ein Porensystem, das sich nur in eine Dimension erstreckt, während das FAU-Molekularsieb ein dreidimensional verlaufendes Porensystem aufweist (Abb. 6 [60]). Ausgehend von den diskutierten strukturellen Gründen und der nachgewiesenen thermischen Stabilität wurden diese Molekularsiebe als Basismaterialien für die Präparation von Katalysatoren in dieser Arbeit ausgewählt. Aus der Literatur ließ sich ableiten, dass Cu als redoxaktives Element für die OCM-Reaktion favorisiert ist.



**Abb. 6** Ansicht des AFI-Gitters (a) aus der Netzebene (001) und des FAU-Gitters (b) aus der Netzebene (111) [60].

Die Ziele konzentrierten sich daher auf die folgenden drei Hauptaspekte:

#### 1.3.1 Synthese der Katalysatoren

Die Synthese der als Katalysatoren einzusetzenden Cu-haltigen SAPO-Molekularsieb-Strukturen AFI und FAU und der Referenz-Proben (AlPO-5, SAPO-5, Cu-haltige AlPO-5) werden durch:

- hydrothermale Kristallisation,
- postsynthetische Imprägnierung der SAPOs mit Cu und durch
- Festkörper-Ionenaustausch von Cu (SSIE-Verfahren) erreicht.

Teilaspekte betreffen den Einfluss der Heizmethode während der Synthese oder die Methode der Templatentfernung. Im Fall von SAPO-5 wird die konventionelle Heizung im Trockenschrank (TS) mit dem Einsatz von Mikrowellen (MW) verglichen und im Fall des SAPO-37 werden Untersuchungen zur Stabilisierung der templatfreien Struktur durchgeführt.

#### 1.3.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Alumophosphate sowie der späteren Katalysatoren, die den Nachweis des Strukturtyps, der Kristallinität, der aciden Eigenschaften und der Redox-Eigenschaften (im Falle der Cu-haltigen Materialien) erforderte, wird mit folgenden Methoden durchgeführt: XRD, ICP-OES, SEM, SEM-EDX, TG-DSC, N<sub>2</sub>-Adsorption, FTIR von adsorbiertem Pyridin, TPDA, <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektroskopie, TPR, XPS sowie FTIR-Spektroskopie (von adsorbiertem CO).

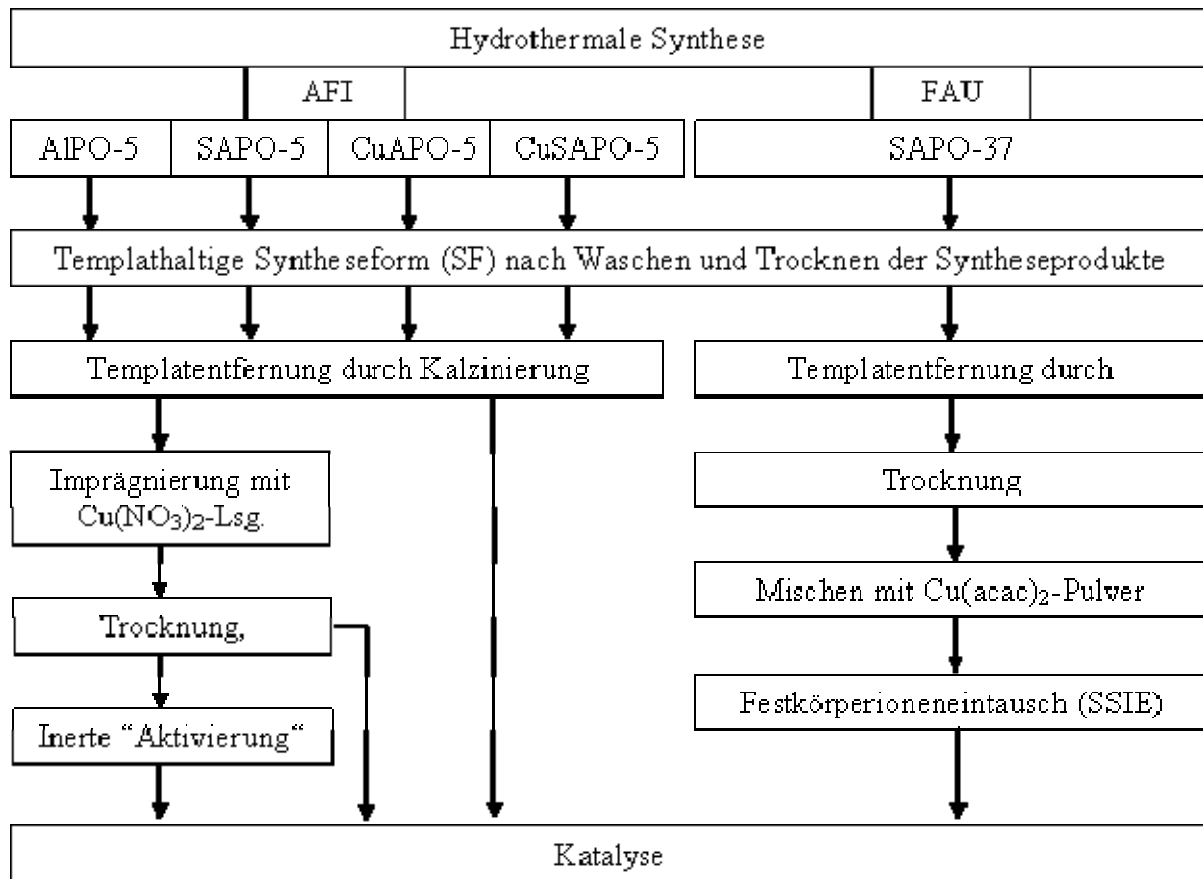
#### 1.3.3 Katalytische Untersuchung

Ausgewählte Cu-haltige SAPO-Proben mit unterschiedlichem Si- und Cu-Gehalt werden als Katalysatoren in Abhängigkeit von der Art der Vorbehandlung für die OCM in der Gasphase eingesetzt und die katalytischen Eigenschaften bei Variation der Temperatur und des Druckes geprüft.

## 2. Materialien und Methoden

### 2.1 Material-Synthese

Im folgenden Kapitel werden die Verfahren zur Synthese Cu-haltiger Silicoalumophosphate der AFI- (SAPO-5) sowie FAU- (SAPO-37) Strukturtypen ausführlich beschrieben. Dabei können Cu-haltige Materialien entweder durch eine hydrothermale Kristallisation (direkte Synthese) oder durch eine postsynthetische Imprägnierung von entsprechenden Materialien mit Cu-haltigen Lösungen oder durch ein SSIE-Verfahren präpariert werden. Für die postsynthetische Präparation Cu-haltiger AFI-Materialien wurde SAPO-5 nach Synthese und Templatentfernung mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen imprägniert, während für die Präparation von Cu-haltigen FAU-Katalysatoren (SAPO-37) das SSIE-Verfahren angewendet wurde, da die templatfreie SAPO-37-Struktur empfindlich gegenüber Feuchtigkeit ist und sich deshalb eine Imprägnierung verbietet. Eine Übersicht zu den Synthesen ist in Abb. 7 dargestellt.



**Abb. 7** Graphische Darstellung der Synthese der Katalysatoren.

#### 2.1.1 Synthese von AFI-Materialien

Cu-haltige SAPO-5-Proben wurden mit unterschiedlichen Cu- ( $x$ ) und Si-Gehalten ( $y$ ) synthetisiert. Dabei wurden die Cu-haltigen SAPO-Proben, die in der MW hydrothermal synthetisiert wurden, als  $(x)\text{Cu}(y)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  gekennzeichnet. Hier steht  $x$  für Cu-Gehalt laut dem Ergebnis der Elementanalyse in Masseprozent und  $y$  für den Si-Stoffmengenanteil in der Gel-Zusammensetzung, formuliert als  $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{Al}}+n_{\text{P}})$ . Die mittels Imprägnierung

präparierten Cu-haltigen SAPO-Proben wurden als (x)Cu/(y)SAPO-5<sub>MW</sub> bzw. (x)Cu/(y)SAPO-5<sub>TS</sub> gekennzeichnet, wobei der Ausgangsfestkörper (SAPO-5) entweder mittels TS oder MW hydrothermal synthetisiert wurde.

Die folgenden chemischen Stoffquellen wurden für die Synthese der AFI-Materialien verwendet: Al-Quelle: Pseudo-Böhmit (Pural SB, Sasol, 76 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), P-Quelle: Phosphorsäure (Acros, 85 %), Si-Quelle: Tetraethylorthosilicat (TEOS, 99 %, Merck) und als Templat: Triethylamin (TEA, 99,5 %, Sigma-Aldrich). Als Cu-Quelle diente Kupfer(II)-nitrat, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (99 %, Sigma-Aldrich).

i) Als Referenz-Materialien für die zwei Proben (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> und (1,37)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> wurden eine SAPO-5-, eine AlPO-5- und zwei Cu-haltige AlPO-5-Proben mit gleichem Cu-Gehalt durch Hydrothermalsynthese und Imprägnierung mittels MW synthetisiert. Die Proben wurden als AlPO-5<sub>MW</sub>, (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>, (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> gekennzeichnet (Tab. 1).

**Tab. 1** Molare Gel-Zusammensetzung bei der Synthese von (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> und Referenz-Proben

Probe <sup>a</sup>	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TEA	H <sub>2</sub> O
(1,27)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,05	0,975	0,90	0,2	1,00	60
(1,37)Cu/(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub> <sup>b</sup>	0,05	1,0	0,90	0,2	1,00	60
(1,6)CuAPO-5 <sub>MW</sub>	0,05	0,975	0,90	0	1,00	60
(1,54)Cu/AlPO-5 <sub>MW</sub>	0,05	1,0	1,0	0	1,00	60
(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub> <sup>b</sup>	0	1,0	0,90	0,2	1,00	60
AlPO-5 <sub>MW</sub>	0	1,0	1,0	0	1,00	60

<sup>a</sup>Die Zahlen in Klammern sind Cu-Gehalt (Ma.%) laut ICP-OES; <sup>b</sup>zur Unterscheidung mit der Probe in Tab.2, die zwar einen gleichen Si-Stoffmengenanteil hat (0,05), aber sich ihre Molare-Gelzusammensetzung geringfügig unterscheidet.

ii) Darüber hinaus wurden SAPO-5-Proben mit unterschiedlichem Si-Gehalt mittels der TS- oder MW-Methode synthetisiert (Tab. 2). Dadurch wurde Einfluss auf die Generierung acider Zentren von SAPO-5, die wichtig für die Fixierung von Cu durch Imprägnierung sind, genommen.

**Tab. 2** Molare Gel-Zusammensetzung der Synthese von SAPO-5-Materialien

Probe		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TEA	H <sub>2</sub> O
(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	1	0,22	1,00	60
(0,08)SAPO-5 <sub>MW</sub>	(0,08)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	0,95	0,34	1,00	60
(0,11)SAPO-5 <sub>MW</sub>	(0,11)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	0,9	0,45	1,00	60
(0,13)SAPO-5 <sub>MW</sub>	(0,13)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	0,84	0,56	1,00	60

iii) Eine weitere Gruppe von Proben besteht aus (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben, die unterschiedliche Cu-Gehalte enthalten (Tab. 3).

**Tab. 3** Molare Gel-Zusammensetzung der Synthese von (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben

Probe <sup>a</sup>	CuO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TEA	H <sub>2</sub> O
(0,78)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,03	0,985	0,90	0,2	1,00	60
(1,27)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,05	0,975	0,90	0,2	1,00	60
(2,16)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,07	0,965	0,90	0,2	1,00	60
(2,25)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,085	0,96	0,90	0,2	1,00	60
(2,66)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,1	0,95	0,90	0,2	1,00	60
(2,94)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,12	0,94	0,90	0,2	1,00	60

<sup>a</sup>Die Zahlen in Klammern sind Cu-Gehalte (Ma.%) laut ICP-OES.

iv) Die letzte Gruppe von Proben besteht aus den imprägnierten (x)Cu/(y)SAPO-5<sub>TS</sub> Materialien, die mit unterschiedlichen Cu- und Si-Gehalten synthetisiert wurden (Tab. 4).

**Tab. 4** Cu-Gehalt (laut ICP-OES) und Si-Stoffmengenanteil bei der Synthese von (x)Cu/(y)SAPO-5<sub>TS</sub>

x	0,78	1,36	2,26	4,55	6,53	9,19	9,19	9,19
y	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,08	0,11

#### 2.1.1.1 Hydrothermalsynthese von Cu-freien SAPO-5 und AlPO-5 Proben

Die Synthese Cu-freier SAPO-5-Materialien wurde in folgender Sequenz durchgeführt: i) Präparation des Gels, ii) hydrothermale Kristallisation und iii) Templatentfernung.

i) Gel-Präparation:

Bei der Synthese von SAPO-5-Proben mit verschiedenen Si-Gehalten wurde die molare Gel-Zusammensetzung wie folgt variiert: 1,0 TEA : (0,22-0,56) SiO<sub>2</sub> : 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (0,84-1,0) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 60 H<sub>2</sub>O (s. Tab. 1 und Tab. 2). Bei einer Erhöhung des Si-Gehaltes wurde der P-Gehalt entsprechend reduziert, so dass die molare Summe Si+P konstant gehalten wurde. Diese Vorgehensweise resultiert aus der beabsichtigten isomorphen Substitution von P<sup>5+</sup> durch Si<sup>4+</sup> im Gitter des Alumophosphates. Der Si-Stoffmengenanteil y betrug damit 0,05, 0,08, 0,11 und 0,13. Für jeden Si-Stoffmengenanteil wurden 2 Proben präpariert, jeweils im TS bzw. in der MW.

Darüber hinaus wurde eine Probe (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> (s. Tab. 1) mit ähnlicher Gel-Zusammensetzung wie AlPO-5 synthetisiert. Die Gel-Zusammensetzung für die AlPO-5-Synthese betrug: 1,0 TEA : 1,0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 60 H<sub>2</sub>O (s. Tab. 1). Die weiterführenden Syntheseschritte waren identisch.

Für die beispielhafte Präparation des SAPO-5-Gels wurden zunächst 7,2 g Pseudo-Böhm mit zu 30 ml destilliertem Wasser zugemischt. Danach wurde mit 25 ml destilliertem Wasser verdünnte Phosphorsäure (12,45 g) zugegeben. Durch starkes Rühren bildete sich eine

homogene Suspension, zu der 2,52 g TEOS tropfenweise, ohne das Rühren zu unterbrechen, zugegeben wurde. Das starke Rühren wurde für 2 h fortgesetzt. Bei der AlPO-5-Synthese wurde die Si-Quelle weggelassen. Das starke Rühren wurde für 2 h fortgesetzt. Danach wurden 5,5 g Templat TEA zugesetzt und die gesamte Mischung für weitere 1-2 h bis zur Bildung eines homogenen Gels gerührt.

ii) Hydrothermale Kristallisation:

Die Durchführung der hydrothermalen Kristallisation fand entweder in der Mikrowelle (MW) oder im Trockenschrank (TS) statt.

Im Fall der MW-Kristallisation wurde das homogene Gel in einen Teflon-Autoklaven mit einem Volumen von 100 ml gefüllt. Nach dem Verschließen des Teflonbehälters wurde dieser in einem MW-Ofen (Mars 5+, CEM, 600 W) aufgeheizt. Im ersten Schritt wurde das Gel mit einer Mikrowellen-Leistung von 600 W für 2 Minuten von RT auf 175-180 °C erhitzt. Im zweiten Schritt wurde die MW-Leistung auf 300 W und die Temperatur auf 100 °C reduziert und für 3 h konstant gehalten. Die Kristallisationszeit durch die MW-Heizung konnte im Vergleich zur konventionellen Heizung (die am allgemeinen 24 h benötigt) auf 3-5 h reduziert werden.

Bei der hydrothermalen Kristallisation mit konventioneller Heizung (TS) wurde das homogene Gel in einem mit Teflon ausgekleideten 150 ml Stahl-Autoklaven für 24 h in einem bei 170 °C vorgewärmten Trockenschrank bei konstanter Temperatur gehalten.

Nach der Kristallisation wurden die Festkörperprodukte mit destilliertem Wasser gewaschen, filtriert und bei 110 °C über Nacht getrocknet.

iii) Templatentfernung:

Nach der Trocknung der Syntheseprodukte wurde das organische Templat durch abschließende Kalzinierung bei 550 °C (Heizrampe 2 K min<sup>-1</sup>) für 12 h entfernt.

#### 2.1.1.2 Hydrothermalsynthese von Cu-haltigen SAPO-5 und AlPO-5-Proben

Die direkte Synthese von CuSAPO-5-Proben wurde wieder durch hydrothermale Kristallisation (MW) entsprechender Gele durchgeführt. Analog zur Synthese von Cu-freien Materialien besteht die Prozedur der Synthese von CuSAPO-5-Materialien ebenfalls aus i) der Präparation des Gels, ii) der hydrothermalen Kristallisation und iii) der Templatentfernung. Die Synthese von CuAPO-5-Materialien wurde wiederum analog durchgeführt.



### i) Gel-Präparation:

Bei der Synthese der CuSAPO-5-Proben wurden die Gel-Zusammensetzungen folgendermaßen variiert: 1,0 TEA :  $z$  CuO : 0,2 SiO<sub>2</sub> : (1-0,5 $z$ ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 60 H<sub>2</sub>O, wobei  $z$  zwischen 0 und 0,12 variiert wurde (Dies entspricht einem Cu-Gehalt in Ma.% von 0 bis 3,2 %).

Die Gel-Zusammensetzung für die CuAPO-5-Synthese betrug: 1,0 TEA : 0,05 CuO : 0,975 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,0 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 60 H<sub>2</sub>O.

Zur Präparation des CuSAPO-5-Gels wurden zunächst 3,6 g vom Pseudo-Böhmert zu 15 ml destilliertem Wasser zugemischt. Danach wurde die mit 7 ml Wassers verdünnte Phosphorsäure (6,23 g) dazugegeben. Durch starkes Rühren bildete sich eine homogene Suspension, zu der 1,26 g TEOS tropfenweise, ohne das Rühren zu unterbrechen, zugegeben wurde. (Bei der CuAPO-5-Synthese wurde die Si-Quelle weggelassen). Das starke Rühren wurde für 2 h fortgesetzt. 0,34 g Kupfer(II)-Nitrat wurden in 6 ml Wassers gelöst und anschließend zu dieser Mischung tropfenweise zugegeben und für weitere 2 h gerührt. Danach wurden 3,04 g Templat TEA zugesetzt und die gesamte Mischung für weitere 1-2 h bis zur Bildung eines homogenen Gels gerührt.

### ii) Hydrothermale Kristallisation und Templatentfernung:

Die hydrothermale Kristallisation in der MW und die Behandlung nach der Synthese wurden nach der unter 2.1.1.1 beschriebenen Prozedur durchgeführt.

#### 2.1.1.3 Synthesen von Cu/SAPO-5 und Cu/AlPO-5 durch Imprägnierung

Als Referenz für die hydrothermal synthetisierten (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>-Proben wurden Cu-imprägnierte (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>- und AlPO-5<sub>MW</sub>-Proben nach der Incipient-Wetness-Methode präpariert (s. Tab. 1). Dabei wurden kalzinierte (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- bzw. AlPO-5<sub>MW</sub>-Materialien mit einer Lösung von Kupfer(II)-Nitrat entsprechender Konzentration versetzt. Bei der Incipient-Wetness-Methode entsprach die Lösungsmenge dem Porenvolumen der Proben, so dass nach Imprägnierung eine durchfeuchtete Paste ohne überstehende Lösung entsteht. Nach der Trocknung der Paste wurden die Proben erneut kalziniert in Luft bei 450 °C für 6 h, um das Nitrat thermisch zu zersetzen und zu entfernen.

Ferner wurden auch einige Cu/SAPO-5-Proben mit höheren Cu-Gehalten hergestellt. Unter Verwendung von (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> wurde eine Probenserie mit variierenden Cu-Gehalten präpariert, eine weitere Probenserie wurde mit einem konstanten Cu-Gehalt (9,2 %) aber unter Verwendung von ( $y$ )SAPO-5<sub>TS</sub>-Materialien mit unterschiedlichem Si-Stoffmengenanteil ( $y$  = 0,05, 0,08 und 0,11) und damit auch unterschiedlichen Aciditäten eingestellt (s. Tabelle 4).

Alle Syntheseprodukte, die in Pulverform anfielen, wurden zunächst verpresst, anschließend gekörnt und in eine Fraktion von 0,03-0,07 mm gesiebt. Für die Katalysatorcharakterisierungen wurden sowohl Pulver als auch körnige Proben, je nach den Erfordernissen der

Methode, eingesetzt. Vor jedem Katalysetest wurden die gekörnten Katalysatoren wie folgt vorbehandelt (ex situ):

a) Kalzinierung bei 450 °C ( $2 \text{ K min}^{-1}$ ) für 6 h in Luft bei den imprägnierten Proben oder bei 550 °C für 12 h bei den hydrothermal synthetisierten Proben und

b) weitere Aktivierung bis 650 °C im Inertgas (He bzw. Ar,  $2 \text{ K min}^{-1}$ ) für weitere 6 h.

Nach der Art der Vorbehandlung wurden in die Bezeichnung der Proben zusätzlich (kalz) für kalzinierte Probe oder (kalz,akt) für kalziniert und anschließend aktivierte Probe aufgenommen.

### 2.1.2 Synthese von FAU-Materialien

Zunächst wurde ein Cu-freies SAPO-37-Material synthetisiert, das als Ausgangsverbindung zur Herstellung von Cu-haltigem Cu/SAPO-37 mit SSIE diente. Eine direkte hydrothermale Synthese von CuSAPO-37 wurde nicht durchgeführt.

Als Quellen für die Elemente Al, P und Si wurden Pseudo-Böhmmit (Catapal B, SASOL, 70,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Phosphorsäure (Acros, 85 %) und Aerosil ( $\text{SiO}_2$  99 %, Merck) verwendet. Als Template dienten Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH, Sigma-Aldrich, 40 %) und Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH, Merck, 25 %).

#### 2.1.2.1 Hydrothermalsynthese von Cu-freiem SAPO-37 Material

Die Syntheseprozedur Cu-freier SAPO-37-Materialien bestand ebenfalls aus i) der Präparation des Gels, ii) der hydrothermalen Kristallisation und iii) der Templatentfernung, wobei aufgrund der mangelnden Stabilität der Struktur die Templatentfernung schließlich nicht auf thermischem Wege sondern durch eine Extraktion vorgenommen wurde.

##### i) Gel-Präparation:

Die Synthese von SAPO-37 erforderte eine gleichzeitige Verwendung von zwei Templaten, TPAOH und TMAOH. Die allgemeine Gel-Zusammensetzung nach der Literatur [61] lässt sich wie folgt angeben:  $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,4 \text{ SiO}_2 : 1,0 (\text{TPA})_2\text{O} : 0,025 (\text{TMA})_2\text{O} : 60\text{--}70 \text{ H}_2\text{O}$ . Der Si-Stoffmengenanteil  $y$  im Gel betrug konstant 0,09.

Zur Präparation des Gels wurde die gesamte Menge an 9 g destilliertem Wasser in zwei gleiche Teile geteilt. Zunächst wurden 2,9 g des Pseudo-Böhmit zu dem ersten Teil des destillierten Wassers zugemischt. Danach wurde die mit dem Rest des Wassers verdünnte Phosphorsäure (4,67 g) dazugegeben. Durch starkes Rühren über Nacht bildete sich eine homogene Suspension. Die zweite Lösung wurde aus 20,3 g TPAOH, 0,366 g TMAOH und 0,48 g Aerosil durch Rühren (3 h) hergestellt. Diese wurde dann tropfenweise unter Rühren zu der ersten Mischung zugegeben. Das starke Rühren wurde für 5 h bis zur Bildung eines homogenen Gels fortgesetzt.

## ii) Hydrothermale Kristallisation:

Für die Durchführung der hydrothermalen Kristallisation wurde das homogene Gel in einen Teflonbehälter mit einem Volumen von 145 ml gefüllt. Der Teflonbehälter wurde anschließend verschlossen und in einem Trockenschrank (TS) bei 200 °C für unterschiedliche Kristallisationszeiten von 20, 23 und 24 h gehalten.

Nach der Kristallisation wurden die Festkörperprodukte mit destilliertem Wasser gespült und filtriert. Nach der Trocknung der Produkte (RT über Nacht, danach 5 h bei 110 °C) wurde SAPO-37 in der Syntheseform erhalten und als (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> bezeichnet.

## iii) Templatentfernung:

Die Templatextraktion wurde im Autoklaven durchgeführt. In einem Teflonbehälter mit einem Volumen von 145 ml wurden 1g SAPO-37 in synthetisierter Form (SF) mit 50 ml methanolischer HCl (0,5 M oder 1 M) versetzt. Dieser Teflonbehälter wurde verschlossen und unter autogenem Druck im Trockenschrank bei 150 °C für 16 h erhitzt [62]. Danach wurde er sofort abgekühlt. Der Festkörper wurde zunächst mit Methanol, anschließend mit Wasser gewaschen und filtriert, und bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet. Weiterhin wurde die Probe in strömender Luft bei 160 °C mild kalziniert um Wasser zu entfernen. Mit dieser milden Kalzinierungstemperatur vermeidet man eine thermische Schädigung der Kristallinität des SAPO-37, die nach Kalzinierung bei höherer Temperatur erfolgt, aber auch die Freisetzung von nicht extrahierten Anteilen der Template während der katalytischen Testung, solange die Reaktionstemperatur unterhalb von 170 °C liegt.

Darüber hinaus wurden die organischen Template bei einigen Proben durch konventionelle Kalzinierung bei 550 °C (1,5 K min<sup>-1</sup>) für 12 h entfernt. Diese Proben wurden für die strukturelle Charakterisierung verwendet.

Im Weiteren werden diese Materialien als (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> und (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> gekennzeichnet.

### 2.1.2.2 Synthese von Cu-haltigen SAPO-37 durch Festkörper-Ionenaustausch (SSIE)

#### i) Synthese

Cu-haltige SAPO-37-Proben wurden durch SSIE synthetisiert. Der Cu-Gehalt wurde entsprechend der Konzentration der aciden Zentren des SAPO-37 (2,51 mmol/g) gewählt. Dazu wurden 256,34 mg Kupfer(II)acetylacetonat (Cu-(acac)<sub>2</sub>, STREM CHEMICALS), mit 500 mg der (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe, die mit 1 M methanolischer HCl-Lösung zur Templatextraktion behandelt wurde (s. o.), mechanisch gemischt. Diese Proben wurde als (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> gekennzeichnet, wobei x für den Cu-Gehalt (in Ma.%) laut dem Ergebnis der Elementanalyse steht.

Zum Vergleich wurde eine Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe (SF = Syntheseform) mit gleichem Cu-Gehalt wie bei dem oben beschriebenen Cu-haltigen SAPO-37-Katalysator synthetisiert. Dazu wurde der SAPO-37 ohne vorherige Templatextraktion mit Cu-(acac)<sub>2</sub> mechanisch

gemischt. Diese Probe wurde als (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> bezeichnet, x steht für den Cu-Gehalt (in Ma.%) laut ICP-OES-Analyse.

## ii) Kalzinierung und Aktivierung

Alle Proben wurden analog der oben beschriebenen Methodik kalziniert bzw. aktiviert, mit der Ausnahme, dass hier die Kalzinierung bei 550 °C für 6 h für die Proben (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> erfolgte und 12 h für die Probe (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>. Nach der Vorbehandlung wurden die Kennzeichnung der Proben zusätzlich mit (kalz) bzw. (kalz,akt) ergänzt, wie z. B. (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz).

## 2.2 Charakterisierungsmethoden

### 2.2.1 Bestimmung der chemischen Zusammensetzung

#### *Elementanalyse durch optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)*

Die Elementanalyse wurde mittels ICP-OES (Optima 3000XL, Perkin Elmer) durchgeführt. Die optische Emissionsspektroskopie von Festkörpern erfordert einen Probenaufschluss, der nach einer Standardroutine in einer Mikrowelle (Anton Paar Multiwave, Perkin Elmer) mit einer Mischung von Königswasser und Fluorwasserstoffsäure bis zur Lösung des Feststoffes durchgeführt wird. Die Lösung wird entsprechend den nachzuweisenden Elementen gegen einen Standard vermessen.

#### *Kohlenstoffanalyse (TOC)*

Die TOC-Analyse (Total Organic Carbon) wurde mit einem Shimadzu Analyzer (TOC-V<sub>CPN</sub>), gekoppelt mit dem Feststoffmodul SSM-5000A, durchgeführt, um den gesamten Kohlenstoff, der im Templat einer Probe enthalten ist, zu detektieren. Organischer Kohlenstoff wird automatisiert bei 680 °C katalytisch zu CO<sub>2</sub> oxidiert und durch einen NDIR-Detektor (non-dispersive infrared detector) erfasst.

#### *CHN-Elementanalyse*

Die CHN-Analyse wurde mit einem CHNS-Mikroanalysator-TruSpec (Leco) durchgeführt. Zur CHN-Analyse wird die zu analysierende Probe mit Hilfe des Probengebers in einen Oxidationsreaktor eingebracht. Dieser ist auf 1000 °C thermostatisiert. Bei der Verbrennung wird reiner Sauerstoff in das Trägergas (Helium) dosiert. Die Verbrennungsgase (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) werden mit Hilfe des Trägergases transportiert und durch Infrarot- oder Wärmeleitfähigkeitsdetektoren analysiert.

#### *AAS-Atomabsorptionsspektroskopie*

Die Messung wurde im Gerät AAS-Analyst 300 (Perkin Elmer) durchgeführt. Dabei werden eine Zweistrahloptik (Deuteriumlampe und Hohlkathodenlampe) als Strahlungsquelle und ein Brennersystem für Luft/Acetylen verwendet.

### *Potentiometrische Titration*

Die Chlorid-Bestimmung wurde vollautomatisch mit einem TitraLab 870-TIM 870 (Radiometre Analytical SAS) mittels Wendepunkttitration durchgeführt. Der Messbereich liegt bei  $\pm 2000$  mV mit einer Auflösung von 0,1 mV. Der Aufschluss der Probe wird durch ihre Verbrennung in Sauerstoff in einem Wasser enthaltenen Kolben durchgeführt.

### 2.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgen-Diffraktion (XRD) wurde eingesetzt, um kristalline Phasen der Materialien zu identifizieren. Die Struktur und die Kristallinität der Proben wurden mittels eines Transmissionsdiffraktometers (STOE) mit monochromatischer  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5406$  Å) bestimmt. Die Aufzeichnung der Diffraktogramme erfolgte mit einem ortsempfindlichen Detektor (PSD). Gemessen wurde in einem Bereich von  $2\theta = 5-60^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0,5^\circ$ . Die Proben waren als Flachpräparat angeordnet und wurden während der Messungen gedreht. Die Berechnung der Kristallinität wird im Anhang beschrieben.

### 2.2.3 Partikelgrößen-Verteilung

Die Partikelgrößen-Verteilung wurde mit Hilfe des Laser-Particle-Sizers Anaylsette 22 (Fritsch GmbH) durch Vermessung der Beugung eines He-Ne-Laserstrahls (Wellenlänge 632 nm) an dem in demineralisiertem Wasser suspendierten Feststoff bestimmt. Die Nass-Dispergierung des Pulvers im Flüssigkeitskreislauf wird durch ein Ultraschallbad mit integriertem Rührer erreicht. Der bestimmbaren Partikelgrößen liegen im Bereich von 0,16 bis 1250  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und „Energiedispersive Röntgenbeugungs-Analyse“ (EDX)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird verwendet, um die Morphologie der Materialien zu bestimmen. In Kombination von REM mit „Energiedispersiver Röntgenbeugungs-Analyse“ (EDX) kann man die Elementzusammensetzung von Oberflächenbereichen bestimmen. REM-Bilder wurden mit dem Gerät JEOL 7401F aufgenommen. Die Elementzusammensetzung der Oberflächenbereiche wurde durch EDX mit einem Bruker Quantax 400 analysiert. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt bei etwa 1.000.000 : 1.

### 2.2.5 Thermogravimetrie (TG) und Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)

Thermogravimetrie ist eine Methode der Thermoanalyse, bei der die Masse oder Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit bei Verwendung eines kontrollierten Temperaturprogramms gemessen wird. Für die TG/DSC-Messungen wurde das Gerät Netzsch-STA-409 verwendet. In strömender Luft ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) wurden 50 mg der Probe bis zu  $800^\circ\text{C}$  mit einer Rampe von  $10 \text{ K min}^{-1}$  aufgeheizt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diente als Vergleichsprobe.

### 2.2.6 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Die FTIR-Untersuchungen wurden mit einem IFS 66-Spektrometer (Bruker) durchgeführt, um die Acidität der Cu-freien Proben sowie die Oxidationszustände und Lokalisierung von Cu-Spezies in Cu-haltigen Proben in situ zu charakterisieren.

Um die aciden Eigenschaften der Festkörper zu ermitteln, wurde Pyridin als Sondenmolekül verwendet. Als Diagnosebanden dienen für die Lewis-Zentren (L-Py) die Adsorptionsbanden von Pyridin bei ca.  $1450\text{ cm}^{-1}$  und im Bereich von  $1625\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Zur quantitative Auswertung wird aber lediglich die Intensität der Banden bei  $1455\text{--}1438\text{ cm}^{-1}$  herangezogen. Für die Identifizierung und Quantifizierung der Brønsted-Zentren ( $\text{PyH}^+$ ) dient die Bande bei  $1540\text{ cm}^{-1}$ . Nur diese Banden lassen sich eindeutig den jeweiligen Spezies zuordnen.

Für die Messung wurden die Proben zuerst in strömender Luft bei  $400\text{ °C}$  behandelt und danach bis auf RT abgekühlt. Anschließend wurde Pyridin bei RT bis zur Sättigung adsorbiert und physisorbiertes Pyridin durch Evakuierung entfernt. FTIR-Spektren wurden nach Aufheizen bis  $200\text{ °C}$  im Vakuum aufgenommen. Für die Normierung der FTIR-Daten wurde das gesamte Porenvolumen  $V$  der Proben, das mittels der Stickstoffadsorption bestimmt worden ist, verwendet [63].

Zur Charakterisierung der Kupferspezies durch FTIR kann CO als Sondenmolekül verwendet werden. Die CO-Adsorption ist eine oft genutzte Methode zur Ermittlung aktiver Zentren eines mit Metallionen dotierten Zeolithen. CO ist sensitiv gegenüber dem elektrostatischen Feld von Übergangsmetallkationen in den Zeolith-Strukturen, wobei die Wechselwirkung speziell mit den kationischen Lewis-Zentren erfolgt. Daher kann die Wechselwirkung von Cu-Spezies mit CO Aussagen über die Oxidationszustände sowie über die Anordnung der Kationen und auch über ihre Konzentration an der Oberfläche liefern.

An  $\text{Cu}^+$  bei RT adsorbiertes CO kann anhand typischer Bandenlagen der Carbonyl-Spezies charakterisiert werden. Die entsprechenden Carbonyl-Komplexe von  $\text{Cu}^{2+}$  sind bei RT instabil.

Nach der Vorbehandlung der Proben durch Oxidation (mit Luft bei  $400\text{ °C}$ ) oder Reduktion (mit 5 Vol.% CO im He-Strom bei  $200$  und  $400\text{ °C}$  oder mit 5 Vol.%  $\text{H}_2$  im Ar-Strom bei  $400\text{ °C}$ ) und anschließender Evakuierung wurde die Adsorption von CO bei RT durchgeführt.

Im Allgemeinen wurde das Differenzspektrum ausgewertet, das bei der Subtraktion des entsprechenden Spektrums der Probe vor CO-Zugabe von dem Spektrum nach CO-Zugabe erhalten wurde.

### 2.2.7 Proton magic angle spinning nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie)

Die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, die Wasserstoffatome funktioneller Gruppen, vorwiegend von Hydroxylgruppen, in anorganischen Festkörper-Materialien, wie z. B. in Zeolithen, Alumophosphaten und substituierten Varianten zu identifizieren. Die Messungen wurden mit einem Bruker MSL 400 Spektrometer bei der Resonanz-Frequenz von

$\nu_0 = 400,13$  MHz durchgeführt. Die Rotation der Proben erfolgte mit einer Frequenz von 10 kHz. Weitere Messbedingungen sind in der Literatur detailliert beschrieben [64, 65]. Vor den Messungen wurden die templatfreien Proben bei einer Temperatur von 400 °C und einem Restgasdruck von  $p = 10^{-2}$  Pa über einen Zeitraum von 8 h dehydratisiert. Die Konzentration der aciden zentren der Proben wurde aus den  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren gemäß der von Buchholz et al. beschriebenen Methode [65] bestimmt. Dabei wurden die Signalintensitäten der untersuchten Katalysatoren mit der Intensität einer Standardprobe mit bekannter Acidität (HY-Zeolith) verglichen.

### 2.2.8 Stickstoffadsorption (Brunauer-Emmet-Teller, BET)

Die Charakterisierung der textuellen Eigenschaften durch Stickstoffadsorption erfordert die Bestimmung des adsorbierten  $\text{N}_2$ -Volumens  $V_{\text{ads}}$  in Abhängigkeit vom Partialdruck des Stickstoffs im Gleichgewicht mit der bei -196 °C gehaltenen Probe.

Die BET-Gleichung [66] ist zwar anwendbar auf die Oberflächenanalyse von nichtporösen und mesoporösen Materialien, ist aber im strengen Sinne nicht geeignet zur Bestimmung der Oberfläche mikroporöser Feststoffe wie der Zeolithe und Alumophosphate. Deshalb wurde neben der Angabe der aus dem BET-Formalismus resultierenden Oberflächenwerte eine modifizierte Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisothermen nach Schneider et al. [67, 68] vorgenommen, aus der sich Werte für den Anteil der externen Oberfläche  $S_{\text{ext}}$  (im Gegensatz zur Mikroporenoberfläche) und korrigierte Werte für das Mikroporenvolumen ableiten ließen.

### 2.2.9 Temperatur-Programmierte Desorption von Ammoniak (TPDA)

Die TPDA ist eine etablierte Methode zur Bestimmung der Acidität eines Festkörpers. Die TPDA-Experimente wurden in einer bestehenden Apparatur durchgeführt, die aus i) einem Gasversorgungs-System, ii) einem Festbett-Quartzreaktor, der sich in einem temperaturprogrammierbaren Ofen befindet, und iii) einer Gas-Analyseneinheit besteht. Die templatfreien Proben wurden in strömender Luft bei 550 °C für die Dauer von 0,5 h vorbehandelt, um Feuchtigkeit zu entfernen. Nach dieser Vorbehandlung wurde die Probe in He mit hohem Reinheitsgrad (6.0) bis auf ca. 100 °C abgekühlt. Anschließend erfolgte die  $\text{NH}_3$ -Adsorption für 0,5 h, indem ein 5 Vol.%  $\text{NH}_3$  enthaltender He-Strom durch die Probeschicht geleitet wurde; anschließend erfolgte das Aufheizen der Probe mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  im He-Strom ( $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) bis 600 °C. Die  $\text{NH}_3$ -Desorption wurde mit Hilfe eines kalibrierten Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) (GOW-MAC-Instruments) kontrolliert und mit einer HP-Software ausgewertet. Die Kalibrierung der TPDA erfolgte durch die thermische Zersetzung variierender Mengen von  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$ .

### 2.2.10 Temperatur-Programmierte Reduktion (TPR)

Die TPR-Experimente wurden in der oben beschriebenen Apparatur durchgeführt. Der während der TPR verbrauchte Wasserstoff wurde ebenfalls mittels des genannten kalibrierten WLD registriert und ausgewertet. Die Kalibrierung wurde durch eine Simulation des  $\text{H}_2$ -

Verbrauches durchgeführt, indem ein bestimmtes Volumen (500 µl) vom Argon impulsweise in einen 5,15 Vol.% H<sub>2</sub> enthaltenden Argonstrom eingeleitet wurde.

Vor jeder TPR-Messung wurden die zu untersuchenden Proben in situ in einem Luftstrom bei 400 °C für 0,5 h erneut kalziniert und danach in einem getrockneten Inertgas-Strom (N<sub>2</sub> oder Ar bzw. He) bis auf 50 °C abgekühlt. Im Falle der in Argon voraktivierten Katalysatoren wurden die Proben aber nicht mit einem Luft- sondern erneut mit einem Argonstrom bei 600 °C für 0,5 h vorbehandelt und danach im gleichen Ar-Strom bis auf 50 °C abgekühlt, um jegliche Einwirkungen von Luft auf die nach der Argon-Vorbehandlung vorhandenen Cu-Spezies auszuschließen. Die Prozedur wird im Anhang beschrieben.

#### 2.2.11 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die XPS-Untersuchungen wurden mit einem VG ESCALAB 220iXL (VG Scientific) durchgeführt, das mit einer AlK $\alpha$  Anode als Röntgenquelle ausgestattet ist (Anregungsenergie  $E = 1986,6$  eV). Die Messungen fanden in einer UHV-Kammer bei einem Druck von ca.  $10^{-7}$  Pa statt.

Wegen der geringen Eindringtiefe der Photoelektronen (5-10 nm) wird die XPS vor allem zur Untersuchung von Oberflächen eingesetzt [67].

### 2.3 Katalytische Untersuchungen

Die OCM-Reaktion wurde unter Normaldruck im Quarz-Mikroreaktor eines Autochem 2910 (Micromeritics) und in einer im Labor verfügbaren Druckapparatur durchgeführt. Die Katalysatoren für die Normaldruckuntersuchungen lagen in Pulverform vor, die Katalysatormenge betrug 100 mg. Für die Druckversuche wurde gekörntes Katalysatormaterial benutzt.

#### *Versuche unter Normaldruck*

Flüssiges Methanol wurde in das Eduktgas über eine Spritzenpumpe (Harvard Instruments) mit nachgeschaltetem Verdampfer dosiert. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs in Vol.% von MeOH, CO, O<sub>2</sub>, Ar und He betrug 8,7; 5,8; 2,9; 2,2 und 80,4. Das entspricht dem Molverhältnis von MeOH : CO : O<sub>2</sub> = 3 : 2 : 1. Die Gasvolumengeschwindigkeit lag bei 54,8 ml min<sup>-1</sup>.

Die ex situ in Ar bei 650 °C für 6 h aktivierten Proben wurden mit 5 K min<sup>-1</sup> von RT auf 150 °C aufgeheizt und 30 Minuten isotherm bei diesen Bedingungen gehalten. Danach wurden die Proben im He-Strom auf 120 °C abgekühlt und wiederum bei diesen Bedingungen für 30 Minuten gehalten. Anschließend wurde der Test temperaturprogrammiert (Aufheizrate 1 K min<sup>-1</sup>) bis zu einer Endtemperatur von 320 °C durchgeführt.

Außerdem wurde einige ausgewählten Cu-SAPO-37-Proben nach der ersten katalytischen Testung in He im Reaktor bei 650 °C für 6 h wieder aktiviert und erneut katalytisch getestet.

Laut Literatur gilt der Katalysator 16Cu/Y-Zeolith bis jetzt als einer der besten chloridfreien Katalysatoren für die OCM-Reaktion, wobei der Cu-Gehalt 16 Ma.% betrug [36]. Zum



Vergleich wurde deshalb ein vorhandener 16Cu/Y-Zeolith [36] für die katalytische Untersuchungen verwendet.

Die gebildeten Produkte wurden mit einem on line-gekoppelten Massenspektrometer (MS, Omnistar, Pfeiffer-Vacuum) detektiert. Zusätzlich wurden off line-Messungen mit einem GCMS-System (MD800, Thermo Instruments) durchgeführt. Der MeOH-Umsatz (%) wurde nach (Gl.9) berechnet:

$$X_{\text{MeOH}} = 100 \left( \frac{n_{\text{MeOH,Verbrauch}}}{n_{\text{MeOH,in}}} \right) \quad (\text{Gl. 9})$$

Dabei ist  $n_{\text{MeOH,in}}$  der Stoffmengenstrom am Reaktoreingang und  $n_{\text{MeOH,Verbrauch}}$  die Differenz der Stoffmengenströme von Methanol am Reaktoreingang und Reaktorausgang, berechnet aus der Summe der C-haltigen Produkte (MF, DME, DMM und DMC) unter Berücksichtigung der Stöchiometrie nach (Gl.10):

$$n_{\text{MeOH,Verbrauch}} = 2 n_{\text{DMC}} + 3 n_{\text{DMM}} + 2 n_{\text{DME}} + 2 n_{\text{MF}} \quad (\text{Gl. 10})$$

Die Produkt-Selektivitäten wurden auf den berechneten MeOH-Umsatz bezogen.

#### *Versuche unter moderatem Druck*

Die katalytischen Messungen bei 130-170 °C unter 3 bar wurden in einem Mikroreaktor an gekörntem Katalysator (s. o.) durchgeführt. Der Reaktor hatte einen Innendurchmesser von 9 mm und eine Gesamtlänge von 160 mm. Der Reaktionsdruck wurde anhand eines Druckreglers (Bronkhorst-Mättig) eingestellt.

Methanol wurde durch einen temperatur-regulierbaren Verdampfer (CEM) mit Stickstoff als Trägergas dosiert. Die CO- und O<sub>2</sub>-Ströme wurden durch Mass-Flow-Controller (Bronkhorst-Mättig) reguliert. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs in Vol.% von MeOH, CO und O<sub>2</sub> betrug 20; 40 und 1,3 in N<sub>2</sub>. Das entspricht dem Molverhältnis von MeOH : CO : O<sub>2</sub> = 15 : 30 : 1. Für die Testung wurde 1,0 g Katalysator der Kornfraktion 0,3-0,7 mm verwendet.

Ein Blindversuch mit leerem Reaktor zeigte, dass die eingesetzten Reaktanden im oben genannten Temperaturbereich (130-170 °C) chemisch nicht umgesetzt wurden.

Die Produkte wurden mittels eines on line-Gaschromatographen (HP 5890, Agilent Technologies), der mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einer HP-Plot/Q-Säule (30 m x 0,53 mm x 40 mm) ausgerüstet ist analysiert. Folgendes Temperaturprogramm wurde genutzt: 80 °C, 1 min - 25 °C min auf 160 °C - 160 °C, 9,2 min (Analysenzeit insgesamt: 15 min).

Die Berechnung des MeOH-Umsatzes und der Produkt-Selektivitäten wurden ebenfalls wie oben durchgeführt.

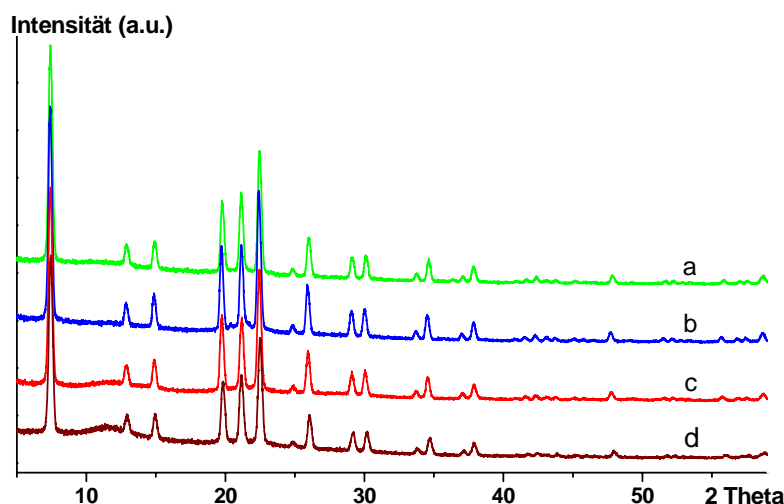
*Kalibrierung*

Die Kalibrierung der flüssigen Komponenten MeOH, DMC, DMM und DME wurde mit einem Sättiger und der entsprechenden Dampfdruckkurve durchgeführt. Methylformiat wurde durch Dosierung eines MeOH-DMC-MF-Gemisches bekannter Zusammensetzung kalibriert. Die quantitative Auswertung der Messungen erfolgte wie oben beschrieben.

### 3. AFI-Materialien

#### 3.1 Identifizierung der AFI-Struktur durch XRD

Die XRD-Charakterisierung bestätigte die AFI-Struktur der hydrothermal synthetisierten Proben nach Kalzinierung (kalz) (s. Tab. 1). Die Ergebnisse sind in Abb. 8 dargestellt. Bei den Cu-haltigen Proben wurden keine Beugungsreflexe kristalliner Kupfer-Phasen (Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO) in den Diffraktogrammen beobachtet. Dies könnte darauf hinweisen, dass Kupfer ins AFI-Gitter eingebaut wurde. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass aufgrund des geringen Cu-Gehaltes auch dann keine Beugungsreflexe kristalliner Kupfer-Phasen nachweisbar wären, wenn Cu außerhalb des Gitters agglomeriert vorliegen würde.



**Abb. 8** XRD-Diagramme der Proben a) (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz), b) (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>(kalz); c) (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz), d) AlPO-5<sub>MW</sub>(kalz).

#### 3.2 Chemische Zusammensetzung

Laut existierender Literatur über den Austausch der Gitterelemente in mikroporösen Alumophosphat-Molekularsieben wurden die Gel-Zusammensetzungen entsprechend dem beabsichtigten Substitution von P<sup>5+</sup> durch Si<sup>4+</sup> und von Al<sup>3+</sup> durch Cu<sup>2+</sup> variiert. Tatsächlich ist diese theoretische Annahme nicht wirklich erfüllt, da z.B. auch der Substitution von benachbarten P<sup>5+</sup> und Al<sup>3+</sup> durch zwei Si<sup>4+</sup> unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen stattfinden kann.

Die chemische Zusammensetzung der Proben sowie Oberflächen und Porenvolumina sind in Tab. 5 dargestellt. Die Gel- und die Festkörper-Zusammensetzungen stimmen unter Berücksichtigung der Genauigkeit der ICP-OES-Messungen überein.

Das Ergebnis der chemischen Analyse für die Probe (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> stimmt mit den theoretischen Überlegungen überein, da die Summe (P + Si) gleich der Konzentration von Al ist. Das Ergebnis der chemischen Analyse für die Probe (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> ist vereinbar mit der Vorstellung, dass Cu in das AFI-Gitter integriert ist, da die Summe von (Al + Cu) gleich der Summe von (P + Si) ist. Dies entspricht der theoretischen Substitution von Al<sup>3+</sup> durch Cu<sup>2+</sup> und von P<sup>5+</sup> durch Si<sup>4+</sup>. Bei der (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>-Probe ist die Summe von

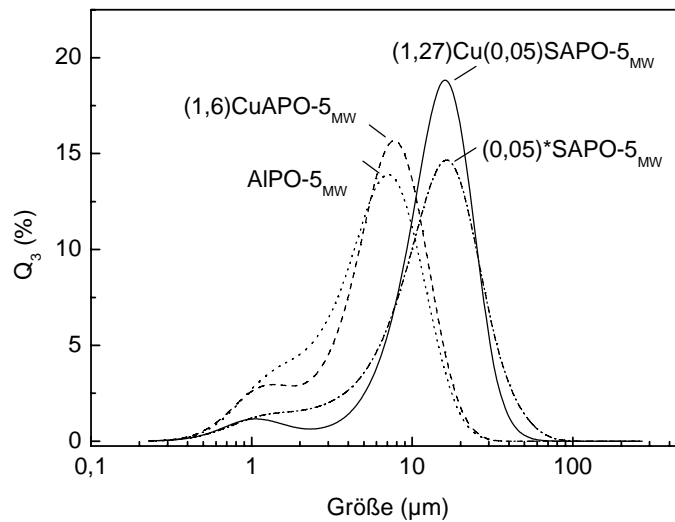
(Al + Cu) größer als der Gehalt an P, was aber auf die Gel-Zusammensetzung mit einem Überschuss an Al zurückgeführt werden kann. Trotzdem besitzt diese Probe eine gute Kristallinität.

**Tab. 5.** Vergleich der chemischen Zusammensetzungen (Molverhältnisse im Synthesegel vs. Festkörper) der (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und der Referenz-Proben

Probe	Synthesegel-Zusammensetzung				Festkörper-Zusammensetzung			
	Al	P	Si	Cu	Al	P	Si	Cu
AlPO-5 <sub>MW</sub>	1,0	1,0	-	-	1,0	0,97	-	-
(1,6)CuAPO-5 <sub>MW</sub>	1,0	0,92	-	0,026	1,0	0,88	-	0,03
(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	1,0	0,9	0,10	-	1,0	0,92	0,07	-
(1,27)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1,0	0,92	0,10	0,026	1,0	1,0	0,03	0,03
(1,54)Cu/AlPO-5 <sub>MW</sub>	-	-	-	-	1,0	0,86	-	0,03
(1,37)Cu/(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	-	-	-	-	1,0	0,77	0,06	0,03

### 3.3 Partikelgrößen-Verteilung

Die Partikelgrößen-Verteilungen der Proben AlPO-5<sub>MW</sub>, (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> sowie (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> sind in Abb. 9 dargestellt.

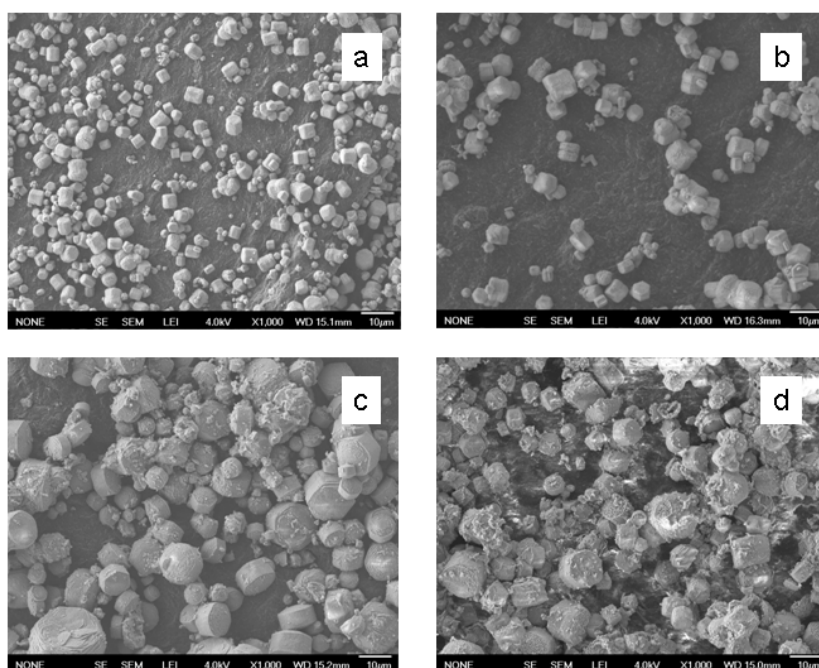


**Abb. 9** Partikelgrößen-Verteilungen der Proben AlPO-5<sub>MW</sub>, (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>, (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>.

Es wurde beobachtet, dass eine bimodale Verteilung vorliegt, mit einem kleinen Anteil an Kristallen mit einer Größe von ca. 1 µm. Die Kristallgröße, die den Hauptanteil darstellt, ist bei den Proben AlPO-5<sub>MW</sub> und (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> unterschiedlich und liegt im Bereich von 8 bzw. 20 µm. Die Anwesenheit des Cu in (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> führt nicht zu einer signifikanten Veränderung dieser bimodalen Partikelgrößen-Verteilung.

### 3.4 Morphologie

Die REM-Aufnahmen der Proben  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$ ,  $(0,05)*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  sowie  $(1,6)\text{CuAPO-5}_{\text{MW}}$  und  $(1,27)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  sind in Abb. 10 dargestellt. Das Ergebnis der Partikelgrößen-Verteilungs-Analyse (s.o.), dass die Proben  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$  &  $(1,6)\text{CuAPO-5}_{\text{MW}}$  kleinere Partikelgrößen aufweisen als die Proben  $(0,05)*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  &  $(1,27)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$ , wurde durch REM bestätigt.



**Abb. 10** REM-Aufnahmen der Proben  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$  (a),  $(1,6)\text{CuAPO-5}_{\text{MW}}$  (b) sowie  $(0,05)*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  (c) und  $(1,27)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  (d).

Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass die Morphologie von  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$  und  $(0,05)*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  unterschiedlich ist. Während die  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$ -Kristalle, Abb. 10a, exklusiv hexagonale Form (Stäbe oder Plättchen) haben, verfügen die größeren Kristalle von  $(0,05)*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$ , Abb. 10c, über eine teilweise kugelförmige Form. Die Oberflächenstruktur der kugelförmigen Kristalle lässt die Vermutung zu, dass eine Umformung von hexagonalen Plättchen in kugelförmige Kristalle während des Syntheseprozesses vor sich geht.

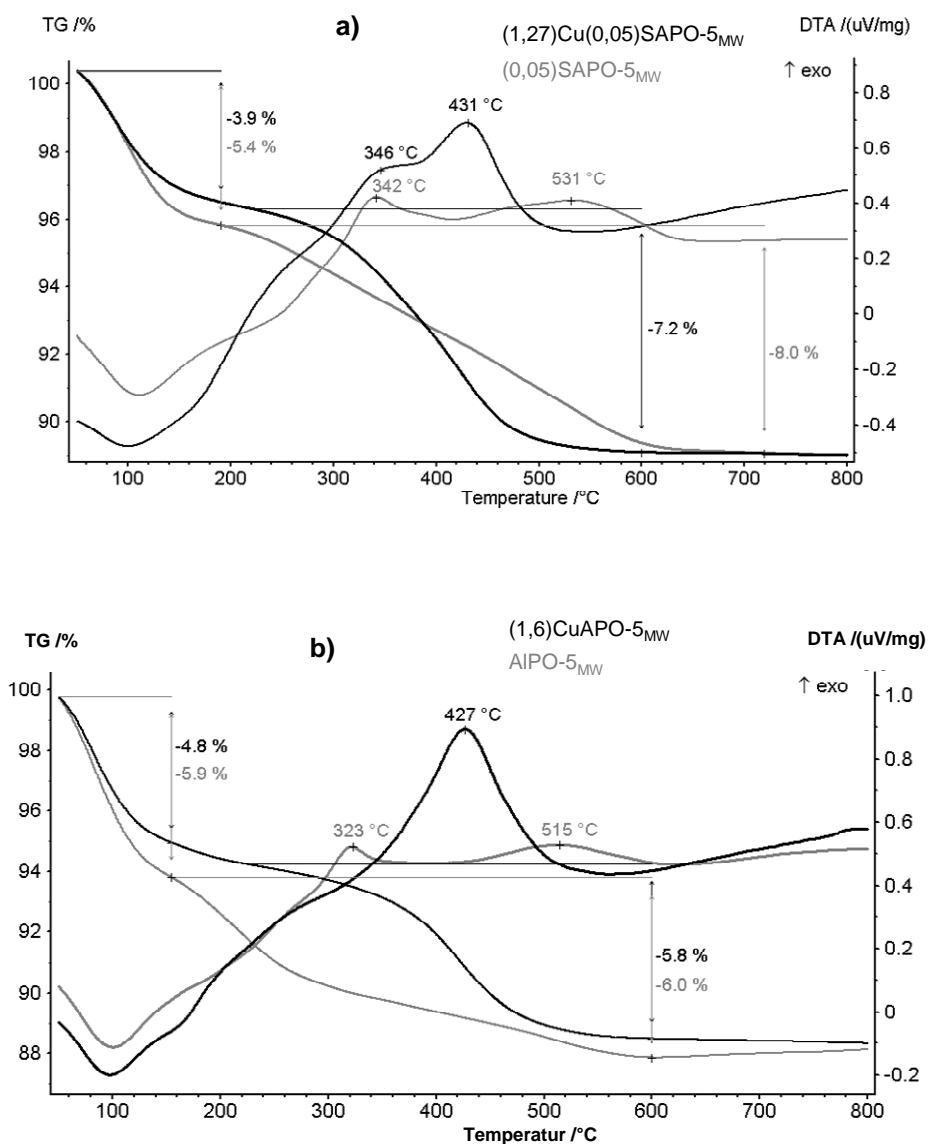
Wahrscheinlich führt der Einsatz von TEOS zu einer niedrigeren Zahl von Kristallkeimen im Vergleich zu  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$ , und die verbleibenden Gel-Bestandteile werden für die Entwicklung der größeren Kristalle gebraucht. Möglicherweise finden zwei parallele Prozesse statt: die Lösung von kleinen Kristallen und der Aufbau größerer Kristalle. Darüber hinaus ist die Oberfläche einiger Kristalle grob, während die Oberfläche der Si-freien Proben glatt ist.

Die gleiche Schlussfolgerung ist gültig für die beiden Proben  $(1,6)\text{CuAPO-5}_{\text{MW}}$  und  $(1,27)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$ , obwohl der Einfluss von Cu geringer ist, (s. Abb. 10d). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Cu-Konzentration viermal geringer ist als die Si-Konzentration.

### 3.5 Entfernung der Templatverbindungen

Die Ergebnisse der Thermoanalyse der SF-Proben  $(1,27)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$ ,  $(0,05)^*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  und  $(1,6)\text{CuAPO-5}_{\text{MW}}$ ,  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$  in Luft sind in Abb. 11a und b dargestellt. Die partiellen und gesamten Massenverluste sind in Tab. 6 zusammengestellt. In allen Fällen wurde das Templat komplett bei ca. 650 °C entfernt, wobei ein gesamter Massenverlust von 10-13 % resultierte. Durch TOC-Analyse ergab sich, dass  $(1,27)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  nach der Standard-Behandlung der SF-Probe bei 550 °C in Luft für 5 h frei von organischem Kohlenstoff ist. Bei der Behandlung in Inertgas verbleiben ca. 0,1 % an organischem Kohlenstoff auf der Probe.

Die erste Stufe des Massenverlustes im Temperaturbereich von 25 °C bis ca. 160 °C wird durch die Desorption von Wasser verursacht. Dieser Massenverlust betrug durchschnittlich 5 % (Tab. 6).



**Abb. 11** TG- und DTA-Profile der SF-Proben (a)  $(0,05)^*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  (grau) und  $(1,27)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  (schwarz); (b)  $\text{AlPO-5}_{\text{MW}}$  (grau) und  $(1,6)\text{CuAPO-5}_{\text{MW}}$  (schwarz) in Luft (Aufheizrate  $10 \text{ K min}^{-1}$ , Referenz:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Probegewicht: 50 mg)

**Tab. 6** Thermogravimetrischer Massenverlust der SF-Proben AlPO-5<sub>MW</sub> und (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> sowie (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>

Probe	Massenverlust bis 800 °C (%)	Massenverlust I 25-160 °C (%)	Massenverlust II 160-340 °C (%)	Massenverlust III 340- 600 (%)
AlPO-5 <sub>MW</sub>	11,9	5,9	4,0	2,0
(1,6)CuAPO-5 <sub>MW</sub>	10,6	4,8		5,8 <sup>a</sup>
(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	13,4	5,4 <sup>b</sup>		8,0 <sup>a</sup>
(1,27)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	11,1	3,9 <sup>b</sup>		7,2 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> bei 160-600 °C, <sup>b</sup> bis 190 °C, <sup>c</sup> bei 190-600 °C

Der Massenverlust der AlPO-5<sub>MW</sub>- und (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Festkörper durch die Templatentfernung beträgt 6 % bzw. 8 %. Ein schwacher endothermer Effekt wird im Temperaturbereich von 220 bis 240 °C beobachtet, der wahrscheinlich durch die Desorption des Templats TEA verursacht ist. Ein weiterer Massenverlust findet durch das Einsetzen der Templatoxidation statt. Dieser Prozess besteht aus 2 exothermen Schritten bei 323 & 515 °C für AlPO-5<sub>MW</sub> und bei 342 & 531 °C für (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>.

Von Schnabel et al. [69] wurde vorgeschlagen, dass nach der Wasserdesorption bei templathaltigen AlPO-5<sub>MW</sub>-Molekularsieben TEA zunächst in Triethylammonium-Hydroxid  $[(C_2H_5)_3NH]^+OH^-$  umgewandelt und dann weiter in zwei Stufen schrittweise zu Ethylen abgebaut wird. Bei (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> kann daher angenommen werden, dass Triethylammonium-Kationen entstehen, die bei über 310 °C zersetzt werden. Daher können zwei Stufen des exothermen Massenverlustes dem speziellen Reaktionsmechanismus der TEA-Zersetzung/Oxidation zugerechnet werden.

Dieser Prozess ist bei (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> signifikant modifiziert, wobei eine massive, exotherme Templat-Oxidation jeweils bei 427 und 431 °C erfolgt. Die Anwesenheit des Cu verändert die Oxidations-Eigenschaften der Proben für die Templat-Umsetzung. Während ein einziger Schritt des Massenverlustes sich für (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> bei 427 °C abspielt, können für (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> zwei Schritte des Massenverlustes bei 346 und 431 °C beobachtet werden. Dieser Massenverlust bei 346 °C stimmt mit dem für die (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe bei 342 °C gefundenen Schritt der Templat-Oxidation überein, d.h., dieser Schritt der Templat-Umsetzung wird nicht signifikant von der Anwesenheit des Cu beeinflusst. Der analoge Schritt für AlPO-5<sub>MW</sub> bei 323 °C ist ebenfalls für (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> gefunden worden. Das weist darauf hin, dass die Zentren bei AlPO-5<sub>MW</sub>, die die Templat-Oxidation bei 323 °C starten, entfernt wurden.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse der Cu-imprägnierten (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> und (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> (nicht dargestellt) zeigen jeweils einen höheren endothermen Massenverlust von 11,9 und 19,1 % durch die Desorption von Wasser und einen weiteren Massenverlust von ca. 1 %, der der Zersetzung von Kupfernitrat bei ca. 350 °C zugeordnet werden kann. Der höhere Wassergehalt der Cu-imprägnierten (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>- und (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben ist logisch, da das Porenvolumen des AlPO-5<sub>MW</sub> und

(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> während der Imprägnierung mit einer wässrigen Kupfernitratlösung komplett gefüllt wurde. Offensichtlich kann das Wasser, das in den Poren vorliegt, durch die Trocknung des imprägnierten Materials bei 120 °C nicht vollständig entfernt werden.

### 3.6 Stickstoffadsorption

Die Stickstoff-Isothermen aller synthetisierten Proben sind vom Typ I, der typisch für mikroporöse Feststoffe ist (s. Abb. A1). Jedoch erlaubt das Auftreten einer Hystereseschleife für die Proben (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> zwischen Adsorption und Desorption bei relativen Drücken  $p/p_0 > 0,4$  die Schlussfolgerung, dass eine gewisse Mesoporosität existiert, wahrscheinlich bedingt durch eine geringere Kristallinität.

Um Fehler bei der Berechnung der Oberflächen aufgrund der Mikroporosität der Proben zu vermeiden, wurde für die Auswertung die modifizierte BET-Gleichung [60, 63, 64],

$$V_{\text{ads}} = V_{\mu} + \frac{V_m C p / p_0}{(1 - p / p_0)[1 + [C - 1)p / p_0]} \quad (\text{Gl. 11})$$

genutzt.

Darin bedeuten  $V_{\text{ads}}$  die adsorbierte Menge bei  $p/p_0$ ,  $V_{\mu}$  bezeichnet das Volumen des Stickstoffs (NPT), das zur Füllung der Mikroporen erforderlich ist,  $V_m$  bezeichnet das Adsorbatvolumen für eine Monoschichtbedeckung und  $C$  entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption in der ersten Adsorbatschicht bei der Messtemperatur (-196 °C) (für weitere Erläuterungen s. Anhang).

Diese Gleichung wurde an den Druckbereich von  $0,02 \leq p/p_0 \leq 0,25$  an den Isothermenverlauf angepasst und mit den berechneten Parametern das Mikroporen-Volumen,  $V_{\text{mikro}}$ , und die Oberfläche der Mesoporen,  $S_{\text{meso}}$ , (Gl. A3) bestimmt.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 7 dargestellt. Zusätzlich sind in dieser Tabelle die BET-Oberflächen,  $S_{\text{BET}}$ , angegeben, die nach der klassischen BET-Gleichung berechnet wurden. Wie oben erwähnt wurde, ist ein hoher Wert von  $S_{\text{meso}}$  ein Indikator für eine geringere Kristallinität. Basierend auf den Werten für  $S_{\text{meso}}$  kann man daher schlussfolgern, dass die Kristallisation von AlPO-5<sub>MW</sub> ( $S_{\text{meso}} = 57,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) besser als die von (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> ( $S_{\text{meso}} = 91 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ist. Das kann auch aus der Isothermen-Form abgeleitet werden (Abb. A1). Offensichtlich führt die Substitution von Si im AlPO-5 zu Mesoporen. Wie oben diskutiert wurde (s. 3.4.), kann die Anwesenheit von Si bevorzugt zur Bildung von kleinen Kristallen führen, und deren Agglomeration führt zu sekundären Poren. Die Mesoporosität wird nicht durch die Substitution von Cu in die SAPO-5-Struktur hervorgerufen, da die Mesoporosität bereits im SAPO-5-Material auftritt.

Cu hat offensichtlich einen vorteilhaften Einfluss auf den Synthese-Prozess, da der Anteil der Mesoporosität für die Proben (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> geringer ist als die der Cu-freien Proben. Tatsächlich hat (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> die niedrigste mesoporöse Oberfläche, ( $S_{\text{meso}} = 40,9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), d.h. eine höhere Kristallinität als AlPO-5<sub>MW</sub>. Der gleiche



Trend kann bei einem Vergleich der  $S_{\text{meso}}$ -Werte von (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> beobachtet werden (Tab. 7).

**Tab. 7** BET-Oberflächen und Mikroporenvolumina der (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und Referenz-Proben

Probe	$S_{\text{meso}}^a$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\text{mikro}}^a$ (cm <sup>3</sup> /g)
AlPO-5 <sub>MW</sub>	57,9	421	0,149
(1,6)CuAPO-5 <sub>MW</sub>	40,9	398	0,140
(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	91,0	436	0,153
(1,27)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	72,7	417	0,145
(1,54)Cu/AlPO-5 <sub>MW</sub>	42,1	292	0,103
(1,37)Cu/(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	69,7	371	0,131

<sup>a</sup> Werte errechnet unter Nutzung von Gl. A2, Gl. A3, wobei die Menge von adsorbierten N<sub>2</sub>(cm<sup>3</sup><sub>STP</sub>/g) zum Volumen von flüssigen N<sub>2</sub>(cm<sup>3</sup><sub>flüs</sub>/g) entsprechend der Mikrovolumina des Festkörpers [67] konvertiert wurde.

Eine Blockierung der Mikroporen durch nicht in das Kristallgitter eingebautes Si ist wahrscheinlich, da die Porenvolumina der Si-haltigen Proben kleiner sind als die Porenvolumina der Si-freien Proben.

Die postsynthetische Imprägnierung von AlPO-5<sub>MW</sub> oder (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> mit Cu führt zu keiner Erhöhung der mesoporösen Oberflächen, d.h., die Kristallinität der Proben wird dadurch nicht nachteilig beeinflusst. Nichtsdestotrotz ist das Mikroporen-Volumen reduziert, weil die Cu-Spezies sich nach der Incipient-Wetness-Imprägnierung mit Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung und anschließender Kalzinierung in den Mikroporen ablagern. Es ergibt sich ein Mikroporen-Volumen von 0,10 und 0,13 cm<sup>3</sup>/g für (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> und (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>, während das Mikroporen-Volumen aller anderen Proben ohne signifikanten Unterschied ca. 0,14-0,15 cm<sup>3</sup>/g beträgt.

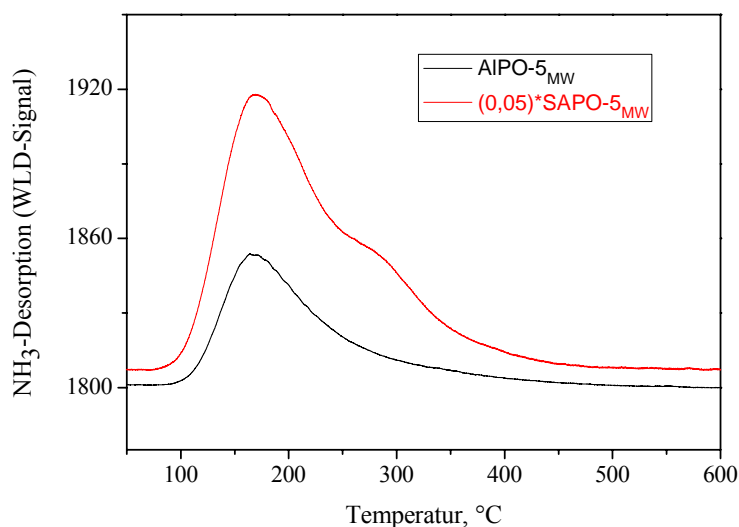
### 3.7 Bestimmung der Acidität

#### *Charakterisierung mittels TPDA*

Die TPDA-Profile der Proben AlPO-5<sub>MW</sub> und (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> sind in Abb. 12 dargestellt. Die desorbierten NH<sub>3</sub>-Mengen betragen 0,34 mmol/g für AlPO-5<sub>MW</sub> und 0,84 mmol/g für (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>.

Abb. 12 zeigt, dass für AlPO-5<sub>MW</sub> die NH<sub>3</sub>-Desorption im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 250 °C stattfindet. Der Desorptionsbereich weist nur einen Peak bei Tieftemperaturen (TT) mit  $T_{\text{max}}$  von ca. 170-200 °C auf, der schwach aciden Zentren zugeordnet werden kann. Das AlPO-5-Gitter sollte aufgrund seiner Neutralität keine Brønsted-aciden Zentren aufweisen, so dass die Adsorption von NH<sub>3</sub> auf das Vorliegen von Defektstellen im AlPO-5-Gitter hinweist, die Lewis-aciden Charakter besitzen. Andererseits ließ sich durch FTIR-Untersuchungen mit Pyridin als Probenmolekül (s. unten) die Existenz von Pyridiniumionen nachweisen, die durch Fixierung von Pyridin an Brønsted-acide Zentren gebildet werden.

Offensichtlich sind terminale POH-Gruppen vorhanden, die schwach einen Brønsted-aciden Charakter aufweisen. Diese Unterscheidung lässt sich allein anhand der TPDA-Profile nicht treffen.



**Abb. 12** TPDA-Profile der Proben AlPO-5<sub>MW</sub> und (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>.

Die NH<sub>3</sub>-Desorption von (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> findet im Temperaturbereich zwischen 100 und 400 °C statt. Die Desorption besteht aus mindestens zwei Peaks, einem bei TT-Bereich mit  $T_{\max}$  bei ca. 170-200 °C und einem anderen bei Hochtemperatur-Bereich (HT-Bereich) mit  $T_{\max}$  bei ca. 300 °C, die jeweils schwach und stark aciden Zentren zugeordnet werden können. Die stark aciden Zentren können starke Brønsted-acide Zentren sein, die durch den isomorphen Einbau von Si in das Gitter erzeugt werden.

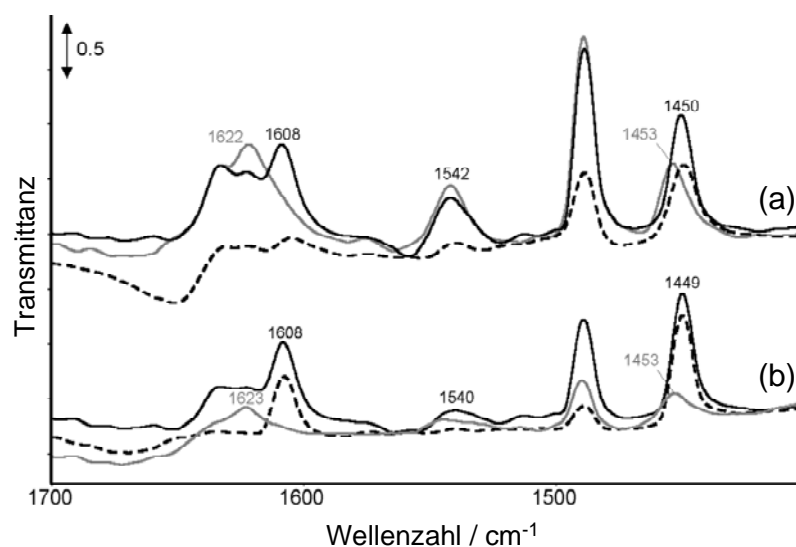
#### Charakterisierung mittels der Pyridin-Adsorption

Durch FTIR-Untersuchungen mit Pyridin als Sondenmolekül konnte nachgewiesen werden, dass in den Cu-haltigen (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Materialien und der Cu-freien (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe sowohl Lewis- als auch Brønsted-acide Zentren vorhanden sind. Die typische Bande für das an Brønsted-acide Zentren fixierte Pyridin (PyH<sup>+</sup>) kann bei ca. 1540 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Absorptionsbanden von Pyridin an Lewis-aciden Zentren (L-Py) werden bei ca. 1450 cm<sup>-1</sup> und im Bereich von 1625 cm<sup>-1</sup> bis 1600 cm<sup>-1</sup> beobachtet [70-72]. Zur quantitativen Auswertung wird die Intensität der Bande bei 1450 cm<sup>-1</sup> herangezogen [71].

FTIR-Spektren der Proben nach Pyridin-Adsorption sind in Abb. 13 dargestellt. Die Spektren wurden bei 200 °C aufgenommen. Damit wurde die Überlagerung der Banden von L-Py durch Banden von Pyridin vermieden, das über Wasserstoff-Brückenbindungen fixiert wurde (hb-Py). Quantitative Daten sind in Tab. 8 zusammengefasst, wobei die integrale Intensität der charakteristischen Banden bei 1540 cm<sup>-1</sup> (PyH<sup>+</sup>) und 1450 cm<sup>-1</sup> (L-Py) auf das gesamte Porenvolumen der Proben bezogen wurde.

*AlPO-5<sub>MW</sub> & (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>*

Im Gegensatz zu (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> ist das Gitter von AlPO-5<sub>MW</sub> neutral. Nichtsdestoweniger ließen sich Brønsted-acide Zentren, wahrscheinlich terminale POH-Gruppen, mit einer geringen Konzentration detektieren (Tab. 8, Abb. 13). Wie erwartet, verfügt (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> nach dem erfolgreichen Einbau von Si ins AlPO-5-Gitter über Brønsted-acide Zentren (Absorptions-Bande von PyH<sup>+</sup>-Kationen bei 1542 cm<sup>-1</sup>), wobei P<sup>5+</sup> durch Si<sup>4+</sup> ersetzt wurde. Lewis-acide Zentren, die durch koordinativ ungesättigte Al<sup>3+</sup>-Kationen repräsentiert werden, lassen sich an den Cu-freien Proben AlPO-5<sub>MW</sub> und (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> durch Banden bei 1453 cm<sup>-1</sup> und 1622-1623 cm<sup>-1</sup> identifizieren (s. Abb. 13).



**Abb. 13** FTIR-Spektren von adsorbiertem Pyridin bei 200 °C auf (a) (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> (grau), (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> (schwarz, durchgehend), (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> (schwarz, gestrichelt) und (b) AlPO-5<sub>MW</sub> (grau), (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> (schwarz, durchgehend), (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> (schwarz, gestrichelt). Grundlinien-Spektren der entsprechenden in Luft vorbehandelten Proben wurden subtrahiert.

*(1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> & (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>*

Die isomorphe Substitution von Cu<sup>2+</sup> an Stelle von Al<sup>3+</sup> in das Gitter von AlPO-5 während der hydrothermalen Synthese sollte eine negative Ladung am Brücken-Sauerstoff zwischen Cu<sup>2+</sup> und P<sup>5+</sup> ergeben, die von einem Proton kompensiert wird. Dieses Proton sollte als Brønsted-acides Zentrum bei der Wechselwirkung mit Pyridin agieren. Tatsächlich wurde eine Bande bei 1540 cm<sup>-1</sup> für (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> beobachtet (Abb. 13). Das weist auf eine Substitution von Al<sup>3+</sup> durch Cu<sup>2+</sup> hin. Bei der (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>-Probe ist im Gegensatz zur Cu-freien AlPO-5<sub>MW</sub>-Probe keine Brønsted-Acidität (1540 cm<sup>-1</sup>) mehr nachweisbar. Ein möglicher Grund ist, dass Protonen terminaler POH-Gruppen der AlPO-5<sub>MW</sub>-Probe von Cu<sup>2+</sup> während der Incipient-Wetness-Imprägnierung ausgetauscht wurden.

Darüber hinaus ist die Intensität der Bande bei 1622 cm<sup>-1</sup> (L-Py, Al<sup>3+</sup>) verringert und eine neue Bande bei 1608 cm<sup>-1</sup> aufgetaucht. Diese Art von Lewis-Acidität ist ausschließlich bei Cu-haltigen Proben zu beobachten. Das deutet darauf hin, dass diese Cu<sup>2+</sup>-Kationen außerhalb des Gitters lokalisiert sind und dass sich die Dispersität des Cu<sup>2+</sup> bei den hydrothermal

synthetisierten Proben von den imprägnierten Cu-haltigen Proben nicht unterscheidet. Bei den (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>- und (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>-Proben ist die Intensität der Bande bei 1608 cm<sup>-1</sup> vergleichbar (s. Abb. 13). Dies zeigt die Existenz schwach acider Lewis-Zentren an, verursacht durch Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>-Spezies (s. 3.8) [73]. Die normierten integralen Intensitäten der L-Py Banden (Tab. 8) bestätigen, dass Cu-Kationen die zusätzliche Lewis-Acidität verursachen.

(1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> & (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>

Die (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>- und (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben zeigen keine signifikante Veränderung der PyH<sup>+</sup>-Banden-Intensität (vergl. Tab. 8), aber es kann eine beträchtliche Veränderung der Konzentration an Lewis-aciden Zentren bei (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> beobachtet werden, da die Bande bei 1453 cm<sup>-1</sup> zu 1450 cm<sup>-1</sup> ((0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>) verschoben und die Banden-Intensität erhöht ist. Bei der imprägnierten Probe (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> verblieb nur geringe Brønsted-Acidität. Das heißt, dass in dieser Probe der Ersatz von Protonen durch Cu<sup>2+</sup> beinahe komplett ist.

**Tab. 8.** Absolute und normierte integrale Band-Intensitäten der Adsorptionsbande bei 200 °C in den FTIR-Spektren von adsorbiertem Pyridin an aciden Zentren.

Probe	V cm <sup>3</sup> /g	PyH <sup>+</sup> 1542/1540 cm <sup>-1</sup>	PyH <sup>+</sup> normiert (10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	L-Py 1453/1450 cm <sup>-1</sup>	L-Py normiert (10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>
AlPO-5 <sub>MW</sub>	0,170	0,39	2,29	0,43	2,53
(1,6)CuAPO-5 <sub>MW</sub>	0,185	0,72	3,89	1,79	9,68
(1,54)Cu/AlPO-5 <sub>MW</sub>	0,128	0,00	0,00	1,57	12,27
(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,155	1,51	9,74	1,24	8,00
(1,27)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,171	1,42	8,3	1,82	10,64
(1,37)Cu/(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,146	0,22	1,51	1,24	8,49

<sup>a</sup>Integrale Band-Intensität, bezogen auf das gesamte Porenvolumen (V, cm<sup>3</sup>/g).

Gervasini et al. [73] haben ebenfalls berichtet, dass die Bandintensität bei 1610 cm<sup>-1</sup> mit der Cu-Menge im Katalysator zusammenhängt. Diese Lewis-Zentren werden aus dem Cu-Anteil, der an den Brønsted-aciden Zentren fixiert wurde, erzeugt. Von den vier Cu-haltigen Proben ist die Intensität der Bande nur für (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> signifikant schwächer. Dies kann durch einen Vergleich mit (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>, und zwar einen Vergleich der Konzentration acider Zentren des Trägers (AlPO-5<sub>MW</sub>, (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>) mit dem Cu-Gehalt, erklärt werden. Im Fall der (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe ist der Cu-Gehalt (0,21 mmol/g) geringer als die Konzentration der Brønsted-aciden Zentren des (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Trägers, die laut den <sup>1</sup>H-MAS NMR-Ergebnissen 0,32 mmol/g betrug, (s. 4.6, Tab. 12). Die Bandeintensität für Brønsted-aciden Zentren der Probe (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe im Vergleich zu der des (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Trägers nimmt dadurch ab, jedoch ist die Intensität der Bande bei 1608 cm<sup>-1</sup> gering. Es kann abgeleitet werden, dass diese Sorte von Lewis-Zentren nicht von Cu<sup>2+</sup>-Spezies, die an Brønsted-aciden Zentren fixiert sind, verursacht wird.

Im Fall von (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> ist der Cu-Gehalt viel größer als die gesamte Konzentration acider Zentren der AlPO-5<sub>MW</sub>-Probe (s. TPDA-Ergebnisse oben). Darüber hinaus verfügt der AlPO-5<sub>MW</sub>-Träger über nur geringe Brønsted-Acidität. Deshalb muss ein größerer Anteil von Cu an anderen Zentren, unabhängig von den Brønsted-aciden Zentren, fixiert werden. Damit hat die für diese Art von Lewis-Zentren charakteristische Bande, die dieser Cu-Anteil erzeugt, eine deutlich höhere Intensität.

### 3.8 Lokalisierung der Cu-Spezies und ihre Oxidationszustände

#### 3.8.1 Charakterisierung der Cu-Spezies durch CO-Adsorption

Die Untersuchung der CO-Adsorption mittels FTIR-Spektroskopie wird für die Analyse von aktiven Zentren in Ionen-ausgetauschten Zeolithen seit langem angewendet [74]. CO wechselwirkt sensitiv mit den elektrostatischen Feldern, von denen die Übergangsmetall-Kationen in Zeolithen und die kationischen Lewiszentren umgeben sind. Deshalb gibt die CO-Adsorption eine Information über den Oxidations- und den Koordinations-Zustand der Kationen und die Konzentration der entsprechenden Oberflächen-Spezies. Während CO nicht mit Cu<sup>2+</sup> bei RT wechselwirkt, wird CO stark an Cu<sup>+</sup> Zentren adsorbiert. Dabei bilden sich stabile Cu<sup>+</sup>-CO-Spezies [75].

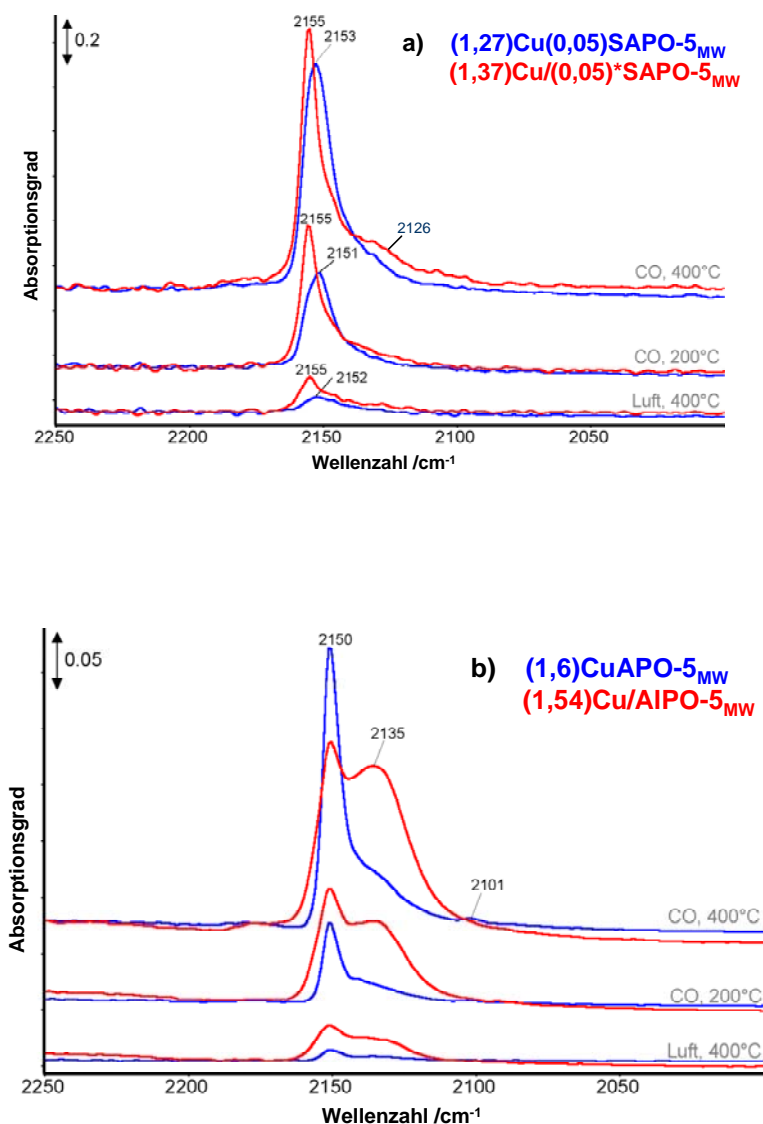
Die FTIR-Messung der CO-Adsorption wurde für die hydrothermal präparierten und imprägnierten Cu-haltigen (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>- und AlPO-5<sub>MW</sub>-Proben durchgeführt. Die FTIR Spektren sind in Abb. 14 dargestellt. Die Proben wurden in situ unterschiedlich vorbehandelt, d.h. in Luft bei 400 °C, in 5 Vol.% CO/He bei 200 °C oder 400 °C für 10 Minuten, und in 5 Vol.% H<sub>2</sub>/Ar bei 400 °C für 30 Minuten.

Abhängig von der Vorbehandlungsprozedur lassen sich Banden mit unterschiedlicher Intensität im Bereich von 2155-2150 cm<sup>-1</sup> beobachten, die auf die Anwesenheit von Cu<sup>+</sup>-CO Spezies zurückgeführt werden können. Eine zusätzliche Bande bei ca. 2153 cm<sup>-1</sup> wurde in den Spektren von (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> gefunden; besonders deutlich aber tritt die Bande bei der imprägnierten Probe (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> auf. Aus Abb. 14 wird deutlich, dass die Bandenpositionen für Cu<sup>+</sup>-CO-Spezies in (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und auch in (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> identisch sind.

Folglich liegen in beiden Proben identische Cu<sup>+</sup>-Spezies vor. Jedoch differieren bei (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> (2152 cm<sup>-1</sup>) und (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> (2155 cm<sup>-1</sup>) die Positionen der entsprechenden Cu<sup>+</sup>-CO-Banden. Das deutet darauf hin, dass die Umgebung der Cu<sup>+</sup>-Spezies, die in hydrothermal synthetisierten (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> und imprägnierten (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben vorliegen, leicht verschieden sind.

Abb. 14 zeigt weiterhin, dass einige Cu<sup>+</sup>-Ionen, die durch CO-Adsorption detektiert wurden, bei allen Proben anwesend sind, selbst nach der oxidativen Vorbehandlung. Jedoch ist die Cu<sup>+</sup>-Konzentration bei den Cu-haltigen AlPO-5<sub>MW</sub>-Proben niedriger als bei entsprechenden Cu-haltigen (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben (es sei auf die unterschiedliche Skalierung der Absorption in den Spektren hingewiesen). Im Allgemeinen besitzen die imprägnierten Proben

((1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>, (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>) eine höhere Konzentration von Cu<sup>+</sup>-Ionen als die hydrothermal synthetisierten Proben ((1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>, (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>). Dies kann durch die Anwesenheit von agglomerierten Cu-Spezies auf Extra-Gitter-Positionen erklärt werden. Diese Spezies sollten leichter reduziert werden können als die Cu-Spezies, die bei der hydrothermalen Synthese in das Gitter eingebaut wurden.



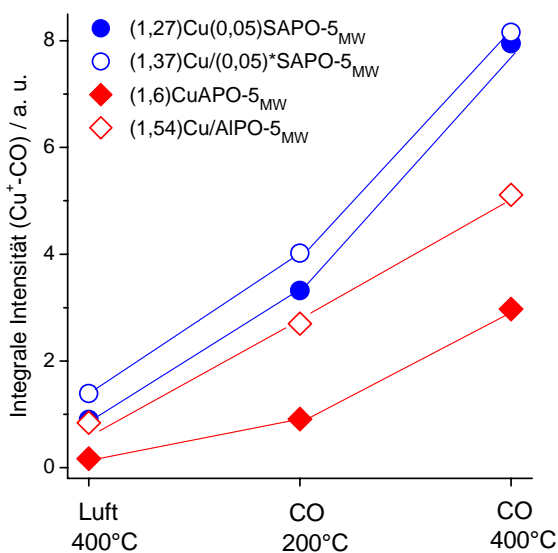
**Abb. 14** FTIR-Spektren von adsorbiertem CO an (a) (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> - (blau), (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>- (rot), und (b) (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>- (blau), (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>-Proben (rot) bei RT nach unterschiedlichen in situ-Vorbehandlungen (für Details s. Text). Das Grundlinien-Spektrum der entsprechenden kalzinierten Proben wurde subtrahiert. (a) und (b) sind mit unterschiedlicher Skalierung dargestellt.

Nach der Vorbehandlung mit CO bei 200 und 400 °C erhöhen sich die Intensitäten der unterschiedlichen Cu<sup>+</sup>-CO-Banden bei allen Proben. Das ist ein Nachweis für die teilweise Reduktion von Cu<sup>2+</sup>- zu Cu<sup>+</sup>-Kationen. Für die Reduktion von Cu-Spezies durch CO ist die Anwesenheit von an Cu-Zentren gebundenem Sauerstoff, sogenanntem Extra-Gitter-Oxygen (extra lattice oxygen, ELO), erforderlich. Daher sind Cu<sup>+</sup>-Spezies, die durch Wechselwirkung mit CO bei erhöhten Temperaturen erzeugt wurden, ein indirekter Indikator für das

Vorhandensein von  $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$ -Oxokationen. Nach der Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  durch CO wurden isolierte  $\text{Cu}^+$ -Zentren, an denen CO adsorbiert, gebildet.

Auf Grund der Tatsache, dass ein signifikanter Teil von reduzierbaren  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies vorhanden ist, ist anzunehmen, dass dieser Teil nicht in das Gitter eingebaut ist. Darüber hinaus ist dieser Teil von  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies bei (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> höher als bei (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>. Abb. 15 illustriert die Abhängigkeit der Banden-Intensität von der Vorbehandlung in Luft oder in CO. Die Reduzierbarkeiten der (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben sind ähnlich. Dagegen unterscheiden sich die Reduzierbarkeiten der (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>-Probe und der hydrothermal synthetisierten (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>-Probe mit CO.

Die Reduktion mit  $\text{H}_2$  erfordert nicht die Existenz von ELO, weil aus  $\text{H}_2$  Protonen gebildet werden können. Deshalb ist die Reduktion isolierter  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen durch  $\text{H}_2$  möglich. Das führt zu dem signifikanten Unterschied, der in Abb. 16 zu sehen ist, wobei die  $\text{Cu}^+$ -Spezies durch CO-Adsorption nach der Reduktion (i) mit 5 Vol.%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  oder (ii) 5 Vol.%  $\text{CO}/\text{He}$  bei 400 °C bestimmt wurden. Bei den Cu-haltigen SAPO-5-Proben sind die integralen Banden-Intensitäten im Bereich von 2170-2090  $\text{cm}^{-1}$  praktisch unabhängig von der Art des Reduktionsmittels, während die entsprechenden Intensitäten der  $\text{Cu}^+\text{-CO}$ -Banden bei den Proben (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub> und (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub> beträchtlich niedriger sind, wenn  $\text{H}_2$  verwendet wurde. Zusätzlich sind die Banden-Intensitäten bei ca. 2135  $\text{cm}^{-1}$  in Bezug auf die die Banden-Intensitäten bei 2150  $\text{cm}^{-1}$  verändert.

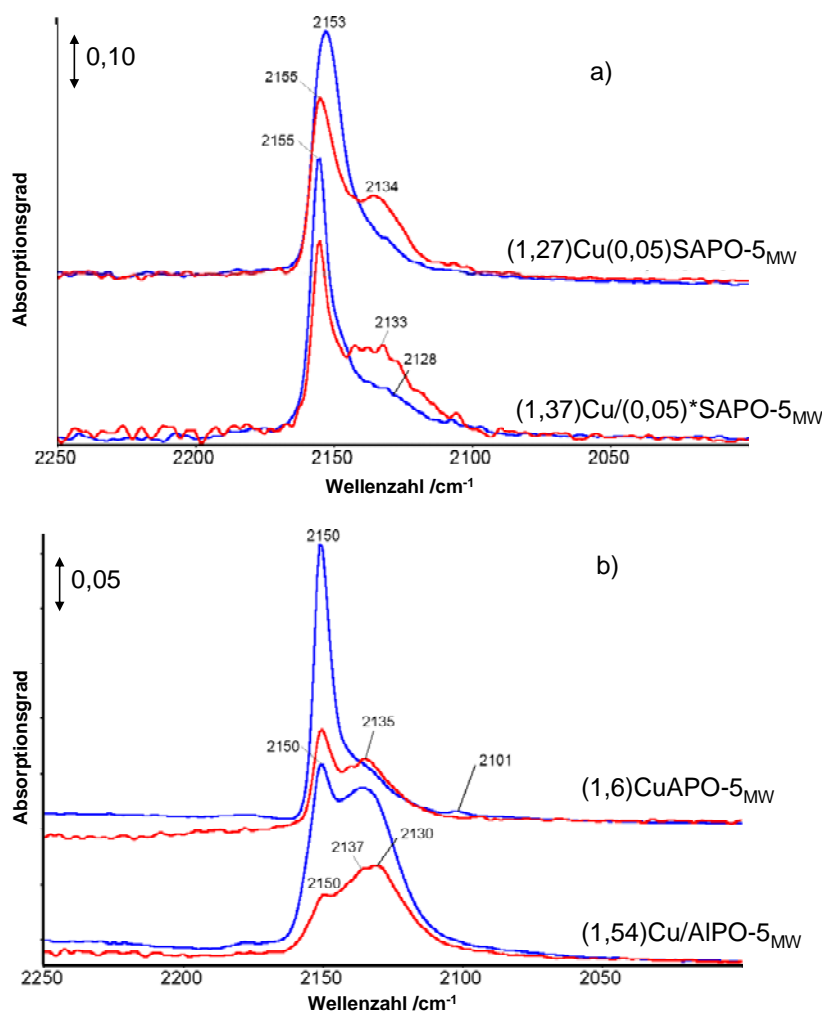


**Abb. 15** Abhängigkeit der  $\nu(\text{Cu}^+\text{-CO})$  Banden-Intensität im Wellenlängen-Bereich von 2170 - 2090  $\text{cm}^{-1}$  von der Vorbehandlung in Luft oder in CO (vergl. Abb. 14).

Für (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> und (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub> entsteht nach Reduktion mit  $\text{H}_2$  eine Bande bei ca. 2134  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Bande trat nicht auf oder hatte nur eine niedrige Intensität nach der Reduktion mit CO. Gleichzeitig ist die Intensität der Bande bei 2155  $\text{cm}^{-1}$  abgesenkt.

Hadjiivanov et al. [76] untersuchten die Adsorption von CO an Cu-ZSM-5 und identifizierten zwei Arten von  $\text{Cu}^+$ -Zentren, deren  $\text{Cu}^+$ -CO-Banden bei 2158 und 2137  $\text{cm}^{-1}$  auftraten. Während die Bande bei 2158  $\text{cm}^{-1}$  isolierten Cu-Zentren zugeordnet wird, deutet die Bande bei 2137  $\text{cm}^{-1}$  das Vorliegen verknüpfter  $\text{Cu}^{2+}$ -Kationen an. Zusätzlich wurde gefunden, dass Wasser und CO gleichzeitig an  $\text{Cu}^+$ -Zentren co-adsorbiert werden können. Dies führt zur Verschiebung der Bande bei 2158  $\text{cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen um ca. 30  $\text{cm}^{-1}$ .

Miessner et al. [77] untersuchten Carbonyl-Spezies von Cu-haltigem, dealuminiertem Zeolith Y und beobachteten die typische Monocarbonyl-Bande von  $\text{Cu}^+$  bei 2159  $\text{cm}^{-1}$ . Nach einer kontrollierten Hydratation wurden Aquacarbonyl-Gruppen identifiziert, die die Banden bei niedrigen Wellenzahlen zwischen 2136 und 2123  $\text{cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Wassermenge verursachen.



**Abb. 16** FTIR-Spektren des adsorbierten CO an (a) (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und (1,37)Cu/(0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>- sowie (b) (1,6)CuAPO-5<sub>MW</sub>- und (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>-Proben bei RT nach Vorbehandlungen mit 5 Vol.% CO/He bei 400 °C (blau) und 5 Vol.% H<sub>2</sub>/Ar bei 400 °C (rot). Die Grundlinien-Spektren der entsprechenden vorbehandelten Proben wurden subtrahiert. Die Cu-haltigen (0,05)\*SAPO-5<sub>MW</sub>- und AlPO-5<sub>MW</sub>-Proben wurden mit unterschiedlicher Skalierung dargestellt.

Chen et al. [78] identifizierten eine andere Sorte von  $\text{Cu}^+$  Zentren in Cu-ZSM-5 mittels CO als Sondenmolekül. Die Autoren beobachteten eine  $\text{Cu}^+$ -CO-Bande bei ca. 2138  $\text{cm}^{-1}$ , die der



Adsorption von CO an  $(\text{AlO}^{\delta-})\text{Cu}^+$ -Defektzentren zugeordnet wurde. Die stärkere  $\text{Cu}^+-\text{CO}$ -Bindung und schwächere C–O-Schwingung wurden durch eine stärkere  $\pi$ -back-donation infolge der Defektstruktur interpretiert.

Bei der Diskussion dieser Ergebnisse muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Zentrencharakterisierung mittels CO nach der oxidativen und reduktiven Vorbehandlung durchgeführt wurde. Wenn isolierte  $\text{Cu}^+$ -Zentren durch CO-Adsorption nach der reduktiven Vorbehandlung gefunden werden, deutet dies auf die Existenz von  $\text{Cu}^{2+}$  vor der reduktiven Vorbehandlung hin. Wenn Sauerstoff durch CO oder  $\text{H}_2$  verbraucht wird, sollten die Cu-Spezies ursprünglich original mit ELO verbunden gewesen sein. Mit  $\text{H}_2$  als Reduktionsmittel wurde Wasser gebildet und die Banden-Position der resultierenden Spezies nach der CO-Adsorption deutet auf die Anwesenheit von  $\text{Cu}^+$ -Carbonyl hin. Auf diese Weise lässt sich schlussfolgern, dass die  $\text{Cu}^+-\text{CO}$ -Banden bei ca.  $2150\text{ cm}^{-1}$  indikativ für isolierte  $\text{Cu}^+$ -Ionen sind, die an mit Ionen austauschbaren Zentren lokalisiert sind. Andererseits weisen die  $\text{Cu}^+-\text{CO}$ -Banden bei ca.  $2135\text{ cm}^{-1}$  auf die Existenz von  $\text{Cu}^+$  Zentren hin, wobei unterschiedliche Spezies co-adsorbiert wurden, so z.B.  $\text{Cu}^+$ -Aquacarbonyl oder  $(\text{AlO}^{\delta-})\text{Cu}^+\text{CO}$ .

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurde die zusätzliche Bande bei  $2134\text{ cm}^{-1}$ , die bei Cu-haltigen (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben nach Reduktion mit  $\text{H}_2$  beobachtet wurde, der Aquacarbonyl-Gruppe zugerechnet. Diese Aquacarbonyl-Bildung kann durch Koordination von Wasser erklärt werden, das bei der Vor-Reduktion entsteht. Dies bestätigt die Existenz von  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ -Spezies oder aggregierten  $\text{CuO}_x$ -Clustern in diesen Proben.

Ein gleichartiger Effekt wird für die Cu-haltigen AlPO-5<sub>MW</sub>-Proben beobachtet (Abb. 16). In diesem Fall nimmt jedoch die Intensität der gesamten  $\text{Cu}^+-\text{CO}$ -Bande nach der Vor-Reduktion in  $\text{H}_2$  ab und ist deutlich hervortretend bei der imprägnierten Probe (1,54)Cu/AlPO-5<sub>MW</sub>. Wahrscheinlich sind bei der Vor-Reduktion mit  $\text{H}_2$  gebildete OH-Gruppen oder Wassermoleküle direkt an  $\text{Cu}^+$ -Zentren gebunden und blockieren dadurch die weitere Adsorption von CO.

### 3.8.2 TPR-Untersuchungen

*TPR an  $(x)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  (kalz.) und  $(x)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  (kalz,akt)*

Um die Reduzierbarkeit von Cu zu untersuchen, wurden die Proben  $(x)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  ( $x = 0; 0,78; 1,27; 2,16; 2,25; 2,66$  und  $2,94\text{ Ma.}\%$  Cu) nach der hydrothermalen Synthese zunächst bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  für 12 Stunden in Luft kalziniert. Wie oben erwähnt wurde, erreicht der Cu-Gehalt in den hydrothermal synthetisierten Proben nicht mehr als  $3\text{ Ma.}\%$ . Laut der Literatur [36] wird ein Cu-haltiger Katalysator nach der Vorbehandlung in reinem Argon bei höheren Temperaturen ( $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ ) aktiv für die DMC-Synthese. Deshalb wurden ausgewählte Proben entsprechend aktiviert. Die nach dem Kalzinieren und Aktivieren in Argon vorbehandelten  $(x)\text{CuSAPO-5}$ -Materialien wurden deshalb als  $(x)\text{CuSAPO-5(kalz,akt)}$  bzw. die nur kalzinierten Proben als  $(x)\text{CuSAPO-5(kalz)}$  bezeichnet. Die TPR der kalzinierten bzw. kalzinierten und aktivierten Proben wurde in 2 Schritten durchgeführt: (a) TPR1 dieser beiden Probenarten (Prozedur s. Anhang), Reoxidation bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$  und (b) anschließend eine

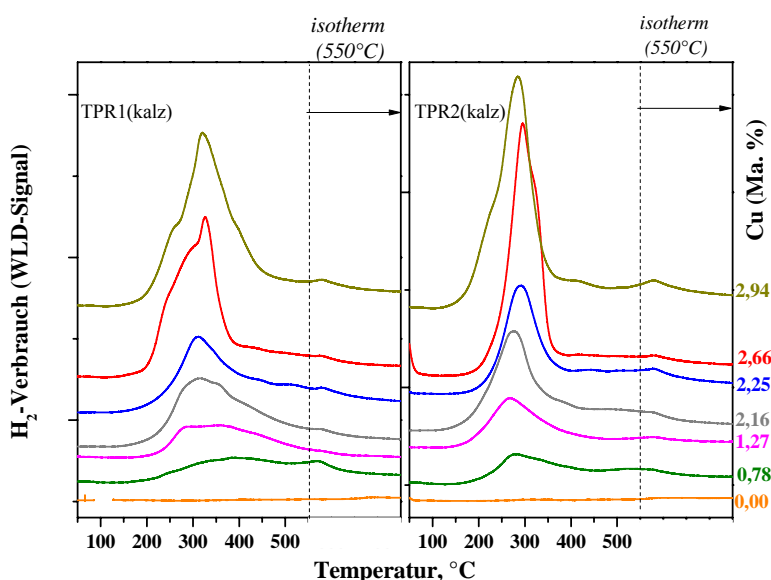
zweite TPR (TPR2), um mögliche Unterschiede in den TPR-Profilen aufgrund verschiedener Redoxprozesse sichtbar zu machen.

Abb. 17 zeigt die (a) TPR1(kalz)- und (b) TPR2(kalz)-Profile der (x)CuSAPO-5(kalz)-Proben. Die während der TPR verbrauchte Wasserstoffmenge und die nach der Gleichung:



berechnete Änderung des Cu-Oxidationszustandes (n-m) sind in Tab. A1 zusammengefasst.

Cu-freier SAPO-5 kann erwartungsgemäß nicht durch Wasserstoff reduziert werden. Daher zeigt sich in den TPR1(kalz)- und TPR2(kalz)-Profilen der Probe (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> kein Peak für einen Wasserstoffverbrauch (Abb. 17). Währenddessen sind in den TPR1(kalz)-Profilen von (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz), (x > 0), breite H<sub>2</sub>-Verbrauchspeaks zu beobachten, deren T<sub>max</sub> sich zwischen ca. 200 und 500 °C befinden. Durch eine genauere Betrachtung kann festgestellt werden, dass die H<sub>2</sub>-Verbrauchspeaks der Proben mit hohem Cu-Gehalt aus mehreren Peaks bestehen, was auf die Heterogenität der Cu-Spezies hindeutet. Man kann aus Abb. 17 auch ableiten, dass die Reduktionspeaks mit steigendem Cu-Gehalt intensiver und schmaler werden. Dabei verschiebt sich die Position von T<sub>max</sub> zu tieferen Temperaturen. Die nach einer Reoxidation der Probe im Luftstrom bei 550 °C für ½ h durchgeführte zweite TPR, TPR2(kalz), zeigt im Gegensatz zu TPR1(kalz) nahezu gleichförmige Reduktionspeaks im Temperaturbereich von 250 bis 350 °C. Diese Gleichförmigkeit der Reduktionspeaks weist darauf hin, dass die unterschiedlichen Cu-Spezies nach einer Reoxidation und/oder TPR1(kalz) homogener geworden sind.

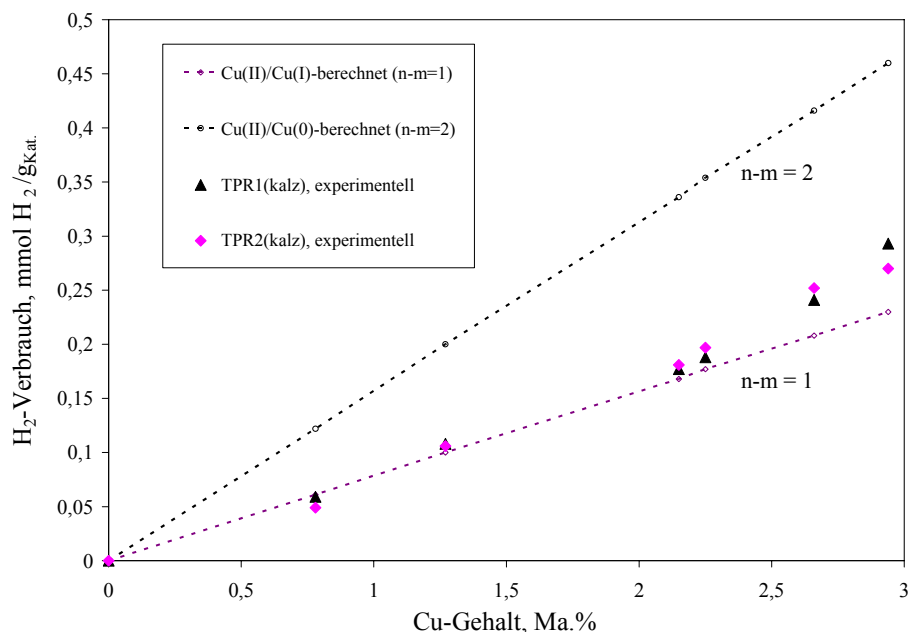


**Abb. 17** TPR1(kalz)- und TPR2(kalz)-Profile der (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz)-Proben.

Abb. 18 stellt die Abhängigkeit der während der TPR1(kalz) und TPR2(kalz) bestimmten H<sub>2</sub>-Verbrauchsmenge vom Cu-Gehalt in (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz) graphisch dar. Der für eine vollständige Reduktion von Cu<sup>2+</sup> zu metallischem Cu<sup>0</sup> (d.h. n-m=2) oder zu Cu<sup>+</sup> (n-m = 1) zu erwartende H<sub>2</sub>-Verbrauch (entsprechend Gl. 12) wird ebenfalls in Abb. 18 gezeigt. Ferner geht aus Abb. 18 hervor, dass trotz der in Abb. 17 gezeigten Unterschiede zwischen

TPR1(kalz)- und TPR2(kalz)-Profilen die gesamten Mengen an verbrauchtem Wasserstoff während TPR1(kalz) und TPR2(kalz) praktisch identisch ist. Diese fast vollständige Reversibilität der Cu-Reduktion/-Reoxidation kann auf eine hohe Dispersität der Cu-Spezies zurückgeführt werden [79].

Darüber hinaus kann man feststellen, dass der experimentelle  $H_2$ -Verbrauch während TPR1(kalz) und TPR2(kalz) bei den Proben, die  $< 2,25\%$  Cu enthalten, fast genau dem theoretisch zu erwarteten  $H_2$ -Verbrauch entspricht, der für eine Änderung des Cu-Oxidationszustandes  $n-m = 1$  erforderlich ist. Abhängig vom Cu-Oxidationszustand vor und nach der Reduktion kann eine derartige Änderung durch zwei mögliche Grenzfälle verursacht werden. (i) Sollte Cu vor der Reduktion ausschließlich nur in Form von  $Cu^{2+}$  existieren, entspräche der  $H_2$ -Verbrauch einer vollständigen Reduktion des gesamten vorhandenen  $Cu^{2+}$  zu  $Cu^+$ . (ii) Sollten Cu-Spezies vor der Reduktion nur als  $Cu^+$  vorhanden sein, entspräche der  $H_2$ -Verbrauch einer vollständigen Reduktion des gesamten  $Cu^+$  zu metallischem  $Cu^0$ .

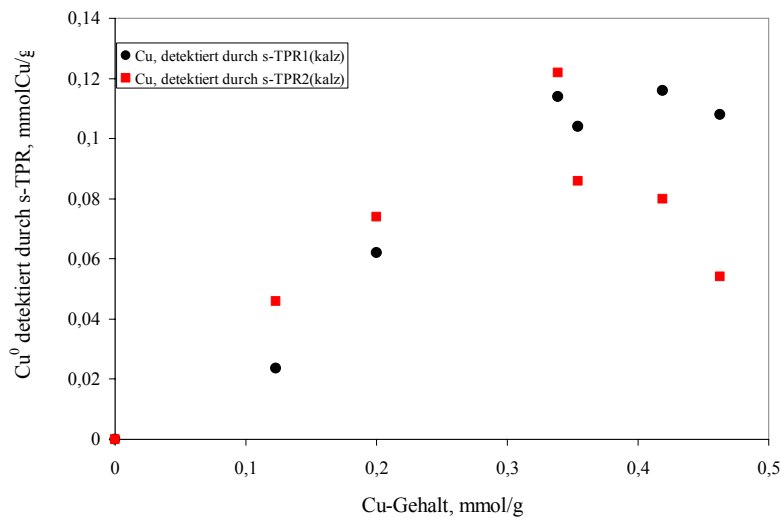


**Abb. 18** Abhängigkeit der während TPR1(kalz) und TPR2(kalz) erhaltenen  $H_2$ -Verbrauchsmenge vom Cu-Gehalt in  $(x)Cu(0,05)SAPO-5_{MW}$  (kalz) ( $x = 0-2,94\%$ ).

FTIR-Untersuchungen mit CO als Sondenmolekül weisen darauf hin, dass Cu in  $(1,27)Cu(0,05)SAPO-5_{MW}$  nach einer Vorbehandlung in Luft bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  überwiegend als  $Cu^{2+}$ -Ionen existiert (s. Kap. 3.8) und dass  $Cu^+$ -Spezies sogar in mit Luft vorbehandelten  $(1,27)Cu(0,05)SAPO-5_{MW}$  vorhanden sind. Dies schließt einerseits die oben genannten möglichen Grenzfälle aus. Es legt andererseits damit nahe, dass die erhaltenen Werte für  $(n-m)$  ca. 1 durch die Reduktion von einem anfänglichen, aus  $Cu^{2+}/Cu^+$ -, zu einem endgültigen, aus  $Cu^+/Cu^0$ -Spezies bestehenden Gemisch resultieren. Um dies zu prüfen, sollte metallisches  $Cu^0$  im reduzierten CuSAPO-5-Material identifiziert werden. Die s-TPR-Methode ist für diesen Zweck gut geeignet (s. Anhang) [80, 81]. Diese Methode basiert auf der Tatsache, dass

während der TPR1 gebildete  $\text{Cu}^0$ -Spezies durch  $\text{N}_2\text{O}$  bei milden Temperaturen zu  $\text{Cu}^+$  oxidiert und durch eine anschließende s-TPR quantifiziert werden können.

Die TPR1(kalz)-, TPR2(kalz)- sowie die entsprechenden s-TPR1(kalz) und s-TPR2(kalz)-Profile von  $(x)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}(\text{kalz})$ -Proben ( $x = 2,16; 2,66; 2,94$ ) sind in Abb. A2 dargestellt. Der  $\text{H}_2$ -Verbrauch während s-TPR1(kalz) und s-TPR2(kalz) sowie die Menge des aus der Reaktion (Gl. 13) berechneten metallischen  $\text{Cu}^0$  sind in Tab. A1 aufgelistet und in Abb. 19 in Abhängigkeit von der gesamten Menge an Cu dargestellt.

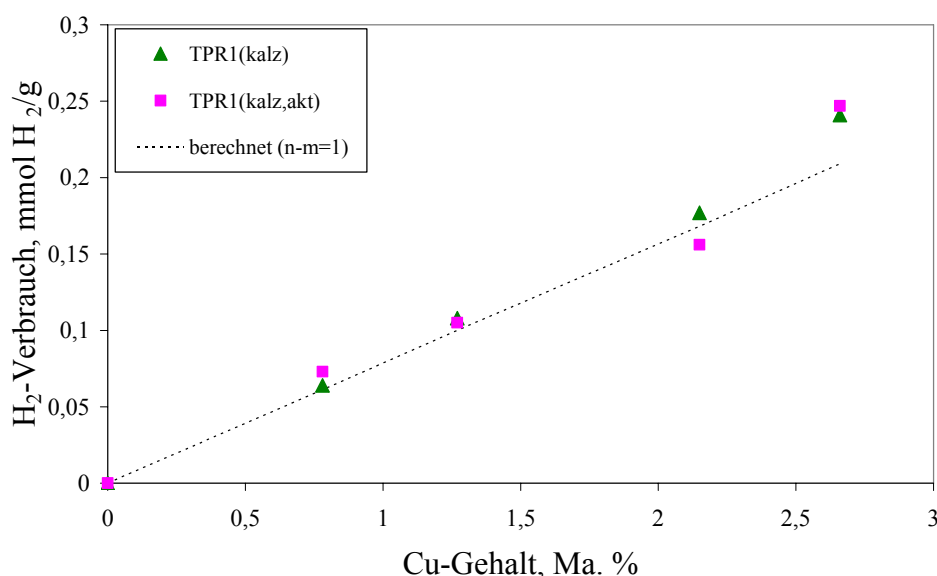


**Abb. 19**  $\text{H}_2$ -Verbrauch während s-TPR1(kalz) und s-TPR2(kalz) sowie die Menge des nach der Reduktion berechneten metallischen  $\text{Cu}^0$  in Abhängigkeit von der gesamten Menge an Cu für  $(x)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}(\text{kalz})$ -Proben ( $x = 0 - 2,94$ ).

Abb. A2 zeigt, dass  $\text{H}_2$  während s-TPR1(kalz) bzw. s-TPR2(kalz) bei  $T_{\text{max}}$  von ca. 250 °C verbraucht wird, was als Nachweis für das Vorhandensein von metallischem  $\text{Cu}^0$  nach TPR1(kalz) bzw. TPR2(kalz) betrachtet werden kann. Aus Abb. 19 ist ersichtlich, dass sich der  $\text{H}_2$ -Verbrauch für die  $(x)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$ -Proben mit  $x < 2,25$  Ma.% (0,35 mmol Cu/g) während s-TPR1(kalz) nicht wesentlich von dem während s-TPR2(kalz) unterscheidet und nahezu proportional mit der Erhöhung des Cu-Gehalts ansteigt. Bei höherem Cu-Gehalt ( $> 0,35$  mmol Cu/g) bleibt der  $\text{H}_2$ -Verbrauch während s-TPR1(kalz) nahezu unverändert, der während s-TPR2(kalz) nimmt aber drastisch ab. Wie in der Literatur [80, 81] beschrieben, würde  $\text{N}_2\text{O}$  bei 50 °C überwiegend nur  $\text{Cu}^0$  an der Oberfläche von  $\text{Cu}^0$ -Clustern zu  $\text{Cu}^+$  reoxidieren. Die proportionale Abhängigkeit zwischen der  $\text{H}_2$ -Verbrauchsmenge und dem Cu-Gehalt im Bereich  $< 0,35$  mmol Cu/g weist somit ebenfalls auf eine hohe Dispersität der Cu-Spezies hin [79]. Die drastische Abnahme des  $\text{H}_2$ -Verbrauchs während s-TPR2(kalz) von  $(x)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}$  mit  $x > 0,35$  mmol Cu/g ist somit auf die Abnahme der Dispersität zurückzuführen. Dies kann durch eine starke Agglomeration von Cu-Spezies während der Reoxidation von Proben bei 400 °C in Luft (Schritt (iv) der TPR-Prozedur (s. Anhang) verursacht werden.

TPR- und s-TPR-Untersuchungen wurden ebenfalls an durch Argon vorbehandelten (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt)-Proben ( $x = 0,78; 1,27; 2,15; 2,66$ ) durchgeführt. Zur Unterscheidung von den an Luft kalzinierten (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben werden die TPR-Profile entsprechend als TPR1(kalz,akt) und s-TPR1(kalz,akt) gekennzeichnet. Der H<sub>2</sub>-Verbrauch und die daraus berechneten (n-m)-Werte werden ebenfalls in Tab. A1 aufgelistet. Um den Einfluss einer Vorbehandlung im Inertgas auf die Reduzierbarkeit des Cu in der Probe (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> zu verdeutlichen, sind TPR1(kalz)- und TPR1(kalz,akt)-Profile in Abb. A3 dargestellt und die dabei erhaltenen H<sub>2</sub>-Verbräuche in Abb. 20 verglichen.

Aus Abb. A3 kann entnommen werden, dass sich die TPR1(kalz)- und TPR1(kalz,akt)-Profile hydrothermal synthetisierter (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben nur geringfügig voneinander unterscheiden. Dies wird quantitativ in Abb. 20 deutlich. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Argon-Vorbehandlung (Aktivierung) zu keiner nennenswerten Autoreduktion von Cu<sup>2+</sup>-Spezies in (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben geführt hat.



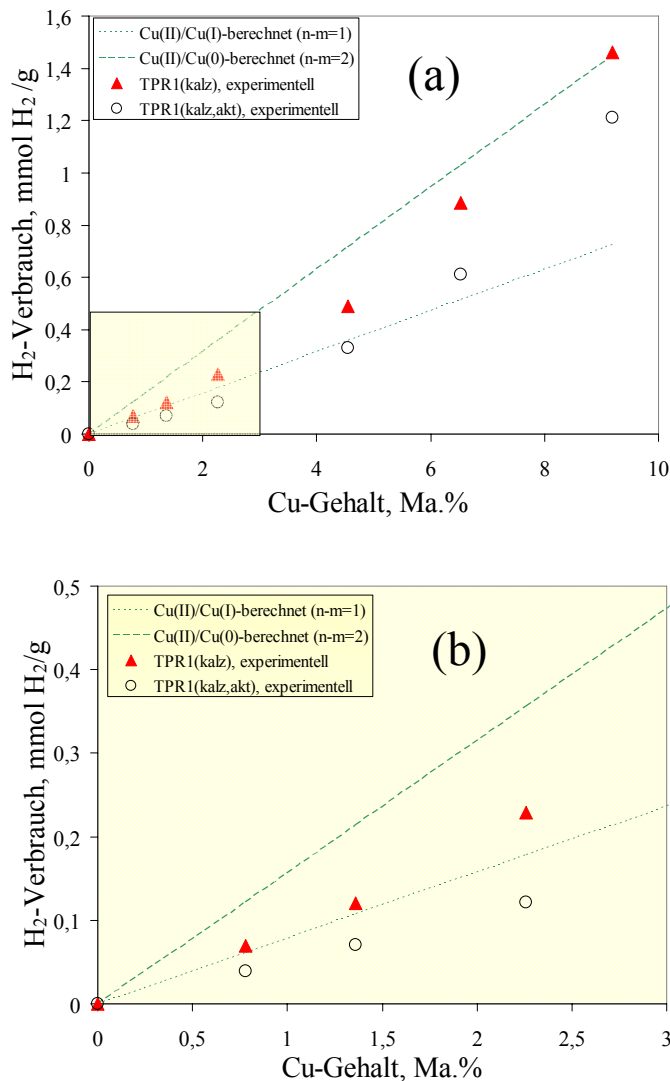
**Abb. 20** Abhängigkeit der während TPR1(kalz) und TPR1(kalz,akt) bestimmten H<sub>2</sub>-Verbrauchsmenge vom Cu-Gehalt der Proben (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz) und (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt) ( $x = 0-2,66$  %).

#### *TPR an (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> (kalz) und (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> (kalz,akt)*

Die Cu-imprägnierten SAPO-5-Proben wurden als (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz) sowie (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) jeweils für die kalzinierte und die aktivierte Form bezeichnet. Die Proben (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> mit  $x = 0; 0,78; 1,36; 2,26; 4,5; 6,53$  und  $9,19$  wurden durch Imprägnierung präpariert und anschließend bei 400 °C für 4 Stunden in Luft kalziniert.

Die mittels TPR an den (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben erhaltenen quantitativen TPR-Ergebnisse sind in Tab. A2 zusammengefasst. TPR- sowie s-TPR-Profile von (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz)- und (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Proben ( $x = 2,26, 4,55, 9,19$ ) werden als Beispiele in Abb. A4 dargestellt.

Die Reduktion der  $(x)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}$ -Proben mit  $x < 5$  fand in einem breiten Temperaturbereich zwischen 150 und 550 °C statt. Das Reduktionsprofil besteht aus mindestens zwei Reduktionspeaks, einem beim TT-Bereich bei ca. 300 °C und einem beim HT-Bereich bei ca. 400 °C. Bei den Proben mit höherem Cu-Gehalt werden die Intensität der TT-Peaks dominanter und die Reduktionsprofile schmaler. Die Argon-Vorbehandlung verringert die Intensität des TT-Peaks. Die s-TPR-Profile von  $(x)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz})$  und  $(x)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz,akt})$  mit  $x > 1,36$  zeigen einen  $\text{H}_2$ -Verbrauchsspeak bei 200 °C, was auf das Vorhandensein von metallischem  $\text{Cu}^0$  nach TPR hindeutet. Die quantitativen TPR-Ergebnisse von  $(x)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz})$ - und  $(x)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz,akt})$ -Proben sind in Tab. A2 zusammengefasst. Sowohl der experimentelle als auch der nach der Reaktion (Gl. 12) zu erwartende  $\text{H}_2$ -Verbrauch für die TPR werden als Funktion des gesamten Cu-Gehalts im Bereich von  $0 < x < 10$  in Abb. 21 dargestellt. Ein Ausschnitt aus Abb. 21a für Proben mit einem Cu-Gehalt im Bereich von  $0 < x < 3$  ist in Abb. 21b präsentiert.



**Abb. 21** a) Experimenteller als auch der nach der Reaktion (Gl. 12) zu erwartender  $\text{H}_2$ -Verbrauch als Funktion des gesamten Cu-Gehalts in  $(x)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz})$ - und  $(x)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz,akt})$  für  $0 < x < 10$ ; b) Ausschnitt von a) im Bereich von  $0 < x < 3$ .

Aus Abb. 21 geht hervor, dass der experimentelle  $H_2$ -Verbrauch für die Reduktion von Cu in den  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz)$ - und  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz,akt)$ -Proben nicht durchgängig linear vom Cu-Gehalt abhängt. Bei einem niedrigen Cu-Gehalt von  $0 < x < 3$  stimmt der experimentelle  $H_2$ -Verbrauch mit dem zu erwarteten  $H_2$ -Verbrauch für eine Änderung des Oxidationszustandes  $(n-m) = 1$  überein. Für  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz,akt)$ -Proben mit  $x < 3$  ist jedoch  $(n-m) < 1$ . Diese Erscheinung wurde in der Literatur [82] auch für Cu-imprägnierte Y-Zeolithe beschrieben. In Analogie können  $(n-m)$ -Werte  $< 1$  durch das Vorhandensein von  $Cu^{2+}$ -Spezies in stabilisierten und nicht-stabilisierten Formen auf  $(0,05)SAPO-5_{TS}$  erklärt werden. In der stabilisierten Form nehmen  $Cu^{2+}$ -Spezies an einer Autoreduktion während der Argon-Vorbehandlung nicht teil und werden bei der TPR durch  $H_2$  zu  $Cu^+$  reduziert. Nicht-stabilisierte  $Cu^{2+}$ -Spezies werden während der Argon-Vorbehandlung zu  $Cu^+$  autoreduziert. Der  $H_2$ -Verbrauch während TPR( $kalz,akt$ ) von  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz,akt)$  entspricht der Menge von stabilisierten  $Cu^{2+}$ -Spezies. Der Unterschied zwischen dem  $H_2$ -Verbrauch für  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz)$ , gekennzeichnet als  $h_1$ , und für  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz,akt)$ , gekennzeichnet als  $h_2$ , sollte damit der Menge von nicht-stabilisierten  $Cu^{2+}$ -Spezies entsprechen. Ausgehend von den Werten in Tab. A2 kann der Anteil von nicht-stabilisiertem  $Cu^{2+}$ ,  $(h_1-h_2)/h_1$ , berechnet werden.

Mit steigendem Cu-Gehalt, d.h.  $x > 3$ , steigt der  $H_2$ -Verbrauch in der TPR von  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz)$  und  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}(kalz,akt)$ , wie Abb. 21 deutlich zeigt, allmählich zu dem erwarteten  $H_2$ -Verbrauch für  $(n-m) = 2$  an, was bei Reduktion von Cu in  $(x)Cu/Al_2O_3$  über den gesamten Bereich der Cu-Beladung beobachtet werden kann [82]. Das weist auf eine Änderung der Reduzierbarkeit der Cu-Spezies in Abhängigkeit von den Trägereigenschaften und der Cu-Beladung hin.

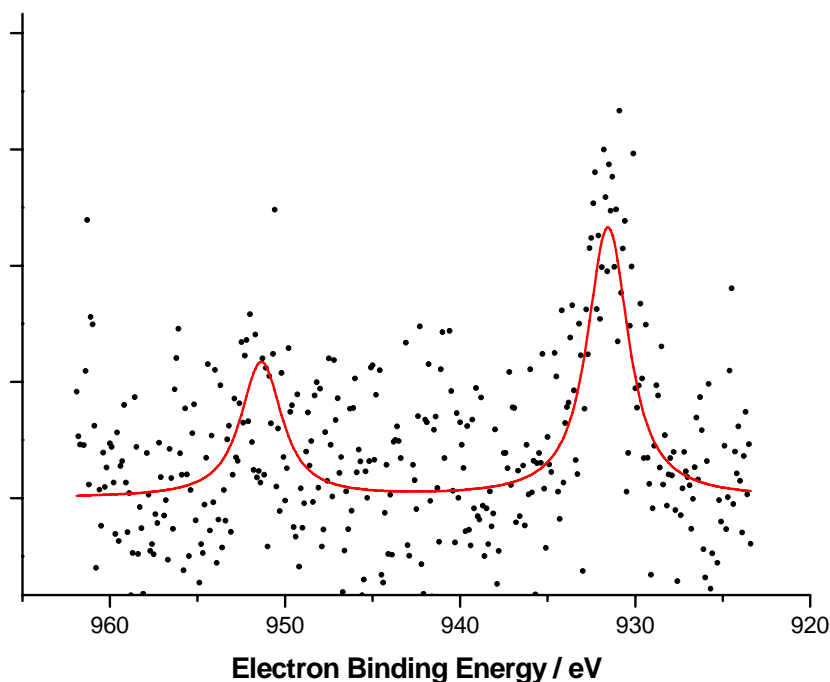
Ein Vergleich zwischen den TPR-Ergebnissen der hydrothermal synthetisierten  $(x)Cu(0,05)SAPO-5_{MW}$ -Proben (s. Abb. 20) und der imprägnierten  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}$  Proben im gleichen Bereich des Cu-Gehaltes, d.h. für  $0 < x < 3$  (s. Abb. 21b), zeigt, dass der Einfluss der Aktivierung auf  $(x)Cu(0,05)SAPO-5_{MW}$ - und  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}$ -Proben nicht identisch ist. Während die Argon-Vorbehandlung von  $(x)Cu(0,05)SAPO-5_{MW}$  kaum eine Autoreduktion von vorhandenen  $Cu^{2+}$ -Spezies verursacht, findet in  $(x)Cu/(0,05)SAPO-5_{TS}$  eine deutliche Autoreduktion von  $Cu^{2+}$ - zu  $Cu^+$ -Spezies statt. Diese Beobachtung weist darauf hin, dass die Reduzierbarkeit der  $Cu^{2+}$ -Spezies in den hydrothermal präparierten Proben sich von der in den imprägnierten Proben unterscheidet.

### 3.8.3 XPS- und XRD-Untersuchungen

Die Bildung kristalliner Cu-Phasen in  $CuSAPO-5$  hängt von der Präparation, dem Cu-Gehalt und der Behandlung der Proben nach der Synthese ab. Die Cu-Spezies einiger repräsentativer Proben nach Kalzinierung und Aktivierung wurden mittels XPS- (Analyse von  $Cu^{2+}$  und  $Cu^+$  in der Oberflächenregionen mit einer Tiefe von 5-10 nm) und XRD-Analyse untersucht.

### Hydrothermal synthetisierte CuSAPO-5-Probe

Bei der kalzinierten Probe (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz) konnte kein auswertbares XPS-Spektrum erhalten werden. Bei der aktivierten Probe (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz, akt) zeigt das Cu2p-XPS-Spektrum nur einen Peak im Bindungsenergie-Bereich von 930,1 und 931,6 eV ohne die charakteristischen Satelliten-Banden von Cu<sup>2+</sup> bei 940,1 und 959,7 eV (s. Abb. 22). Das weist darauf hin, dass Cu<sup>+</sup> bei der Probe (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> zumindest nach der Aktivierung an der Oberfläche entsteht.



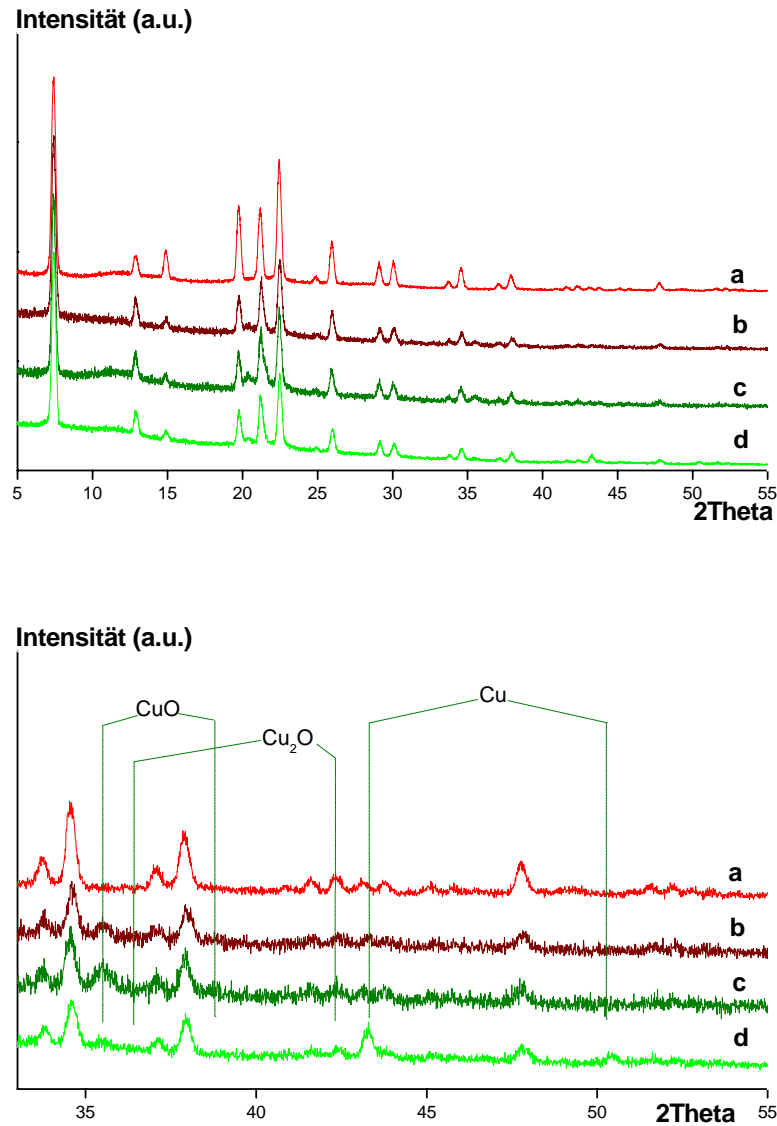
**Abb. 22** Cu2p-XPS-Spektrum der Probe (1,27)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt).

Allerdings lässt sich mit der XRD-Analyse bei dieser geringen Cu-Beladung von 1,27 Ma.% noch kein Nachweis kristalliner Phasen erwarten, selbst wenn alles Cu kristallin als Oxid vorläge. Deshalb wurde die Probe (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> mittels XRD untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 23 zusammengestellt. Die Kennzeichnung der Proben, die nach Kalzinierung mit H<sub>2</sub> (TPR) reduziert wurden, wird mit (kalz,red) ergänzt. Als Referenz ist das Diffraktogramm der Cu-freien (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe (a) mit angegeben.

Die Diffraktogramme von (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> nach der Kalzinierung (b) und Aktivierung (c) zeigen schwache Beugungsreflexe von kristallinem CuO, obwohl der Cu-Gehalt niedrig ist (2,66 Ma.%). Nach der Reduktion mit H<sub>2</sub> (d) entsteht kristallines Cu<sup>0</sup>. Das zeigt, dass ein gewisser Teil des Cu nicht dispers vorliegt. Nach der Aktivierung (c) wurde keine kristallines Cu<sub>2</sub>O beobachtet. Die charakteristischen intensiven Beugungsreflexe des Cu<sub>2</sub>O erscheinen bei 2Theta = 36,44 und 42,3 °. Weil der intensive Beugungsreflex bei 2Theta = 36,44 ° nicht sichtbar ist, kann abgeleitet werden, dass der Beugungsreflex bei 2Theta = 42,3 ° von der AFI-Struktur verursacht wird. Dies weist darauf hin, dass Cu<sub>2</sub>O durch die Aktivierung aus CuO entweder nicht oder in so geringem Ausmaß gebildet wurde, dass es mittels XRD nicht erfasst werden kann. Es ist nicht auszuschließen, dass dispergierte Cu<sup>2+</sup>-



zu dispergierten  $\text{Cu}^+$ -Kationen reduziert, die aber innerhalb der AFI-Struktur stabilisiert sind und nicht zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  kristallisieren. Es ist zu erwähnen, dass die quantitativen TPR-Ergebnissen eine kleine Veränderung der Oxidationszustand zeigen. Mögliche Gründe dafür könnten daran liegen, dass die Konzentration von nach der Aktivierung gebildeten  $\text{Cu}^+$ -Kationen sehr gering ist.

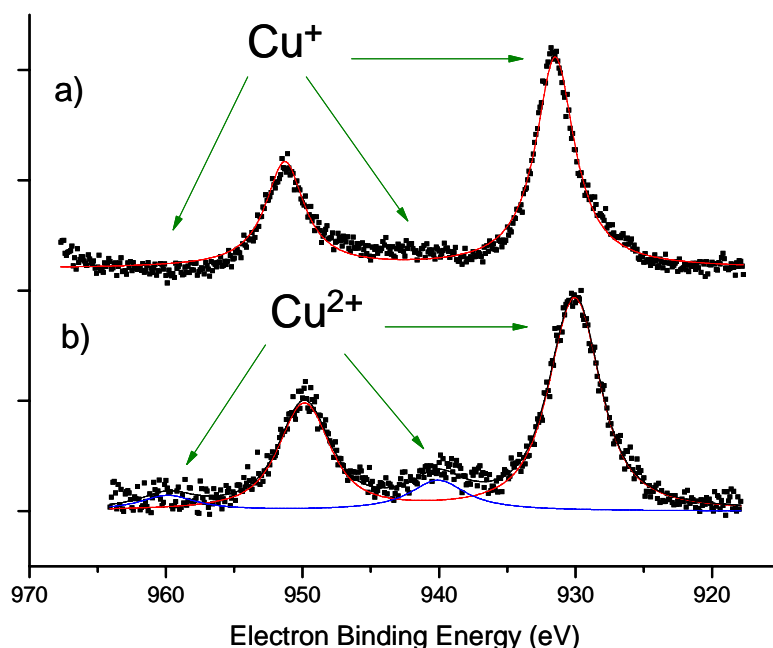


**Abb. 23** XRD-Diagramme von a)  $(0,05)^*\text{SAPO-5}_{\text{MW}}(\text{kalz})$ , b)  $(2,66)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}(\text{kalz})$ , c)  $(2,66)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}(\text{kalz,akt})$  sowie d)  $(2,66)\text{Cu}(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{MW}}(\text{kalz,red})$ .

### *Cu/SAPO-5*

Für die Untersuchungen mittels XPS und XRD wurde repräsentativ die Probe  $(6,53)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}$  gewählt.

Die  $\text{Cu}2\text{p}$ -XPS-Spektren der Proben  $(6,53)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz,akt})$  (a) und  $(6,53)\text{Cu}/(0,05)\text{SAPO-5}_{\text{TS}}(\text{kalz})$  (b), die in Abb. 24 dargestellt sind, zeigen jeweils Bindungsenergien im Bereich von 930,1 bis 931,6 eV. Charakteristische Satelliten-Peaks im



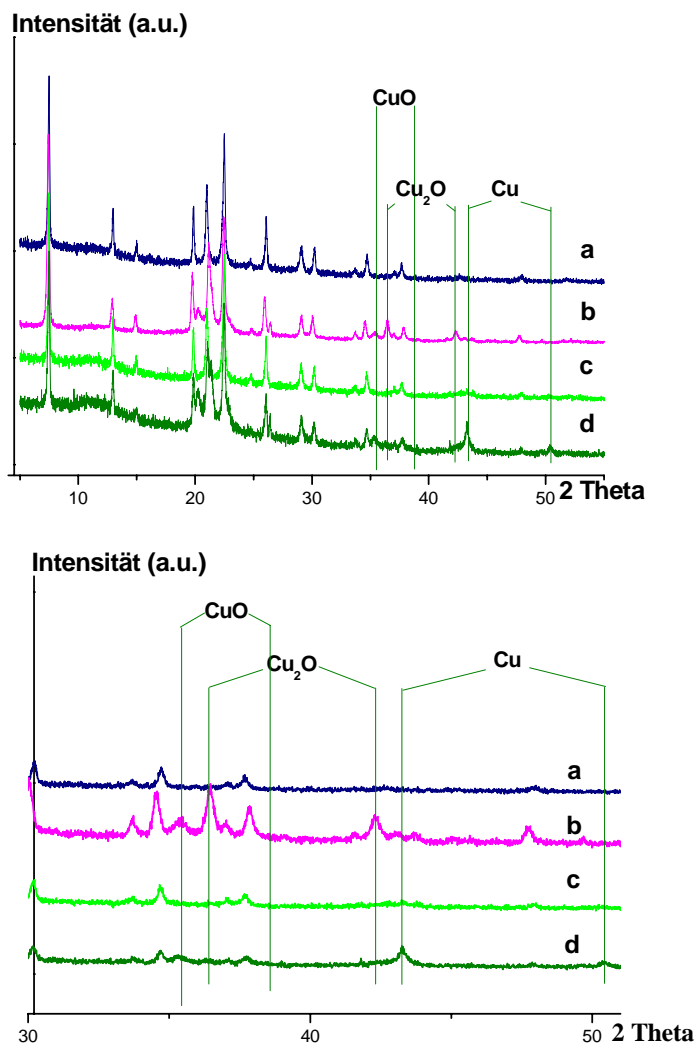
**Abb. 24** Die Cu2p-XPS-Spektren der Probe a) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) und b) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz).

Spektrum der kalzinierten Probe bei 940,1 und 959,7 eV weisen auf die Existenz von Cu<sup>2+</sup> hin. Diese Peaks fehlen jedoch im Spektrum der aktivierten Probe. Da diese Peaks im Spektrum neben den Peaks bei 930,1 bis 931,6 eV nicht beobachtet werden, kann dies als Nachweis für Existenz von Cu<sup>+</sup>-Ionen dienen [83, 84]. Dies ist einerseits zwar nur gültig für Oberflächenregionen in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Photo-Elektronen, andererseits ist der Befund aber in Übereinstimmung mit den TPR-Ergebnissen, die die Existenz von Cu<sup>+</sup>-Spezies nach der Aktivierung der Proben im Ar-Strom nachweisen.

In Abb.25 sind die XRD-Diagramme der Probe (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> dargestellt. Dabei wurde die Probe wie folgt vorbehandelt: a) kalziniert bei 400 °C für 4 h, b) kalziniert wie (a) anschließend aktiviert in Ar bei 650 °C, c) kalziniert wie (a) und anschließend reduziert durch H<sub>2</sub> bei 550 °C, d) vorbehandelt wie (b) und anschließend reduziert durch H<sub>2</sub> bei 550 °C. Die Bezeichnung dieser Probe (d) wird mit (kalz,akt,red) ergänzt.

Bei der Probe (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz) (a) können keine Beugungsreflexe einer CuO-Phase beobachtet werden, während nach der Aktivierung (b) sich sowohl kristallines CuO als auch Cu<sub>2</sub>O nachweisen lassen. Es ist möglich, dass kleine CuO-Kristallite nach der Kalzinierung bereits vorhanden sind, deren Größe allerdings noch unterhalb der Nachweisgrenze der XRD-Methode liegt. Die Ausbildung einer kristallinen CuO-Phase setzt also eine Migration und Agglomeration von Cu<sup>2+</sup>-Kationen zu einer oxidischen Phase voraus. Dies erfolgt während der Kalzinierung. Warum wird aber CuO erst nach der inerten Aktivierung sichtbar, die ja ohne Sauerstoff durchgeführt wird, also nichtoxidativ? Offensichtlich bewirkt die inerte Aktivierung infolge der höheren Temperatur eine Ostwald-Reifung [85] der kleineren Kristallite unter Vergrößerung ihres Durchmessers, so dass diese dann mittels XRD erfasst werden können. Eine Autoreduktion von CuO zu Cu<sub>2</sub>O findet

während der Aktivierung ebenfalls statt. Dadurch wird es deutlich, dass die Menge disperser Cu-Kationen in dieser Probe, die für Autoreduktion erfordert sind, signifikant ist. Das stimmt mit den Ergebnissen von der TPR sowie FTIR-Spektroskopie nach CO-Adsorption über das Vorhanden von  $\text{Cu}^{2+}$ -O- $\text{Cu}^{2+}$  überein.



**Abb. 25** XRD-Diagramme von a) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz), b) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt), c) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,red), d) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt,red) und ihre Vergrößerung im Winkelbereich von 30 bis 51 °.



#### 4. Vergleich der mittels Mikrowelle und im Trockenschrank synthetisierten SAPO-5-Träger

Auf Grund der Tatsache, dass in den hydrothermal synthetisierten Proben kein höherer Cu-Gehalt als 3 Ma.% erreicht werden kann, für die OCM-Reaktion aber höhere Cu-Beladungen vorteilhaft sind [35], wurden SAPO-5-Träger postsynthetisch mit Cu imprägniert. Für das Erreichen eines geeigneten Cu-Gehaltes durch Imprägnierung spielt die Menge der Brønsted-aciden Zentren des SAPO-5 eine wichtige Rolle. Für den Fall, dass P durch Si ersetzt wird, würde die Konzentration der aciden Zentren bis zum Grenzwert des erfolgten Si-Einbaus ansteigen. Nach Ojo et al. [86] kann dieser Grenzwert den Si-Stoffmengenanteil ( $\text{Si}/(\text{Al}+\text{P}+\text{Si})$ ) im Gel von 0,13, der einem Wert von 0,077 im Festkörper entspricht, nicht überschreiten. Wenn der Si-Gehalt diesen Grenzwert übersteigt, würden nicht nur P sondern auch (Al+P)- Paare durch Si ersetzt. Dies erhöht zunächst die Zahl der aciden Zentren nicht, doch können durch eine Re-Insertion von Al in  $\text{SiO}_2$ -ähnliche Strukturbereiche zusätzliche Brønsted-acide Zentren gebildet werden, die eine höhere Säurestärke als die in den  $\text{AlPO}_4$ -Strukturbereichen besitzen. Laut Literatur [87] nimmt die Säurestärke der Al-Zentren in  $\text{SiO}_2$ -Inseln in der Ordnung  $\text{Si}(4\text{Al}) < \text{Si}(3\text{Al}) < \text{Si}(2\text{Al}) < \text{Si}(1\text{Al})$  zu.

**Tab. 9** Chemische Zusammensetzung, BET-Oberflächen, Kristallinität und Porenvolumina Cu-freier SAPO-5-Proben

Proben	Synthesegel-Zusammensetzung			Festkörper-Zusammensetzung			Kristallinität <sup>a</sup>	$S_{\text{meso}}^b$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mikro}}^b$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
	Al	P	Si	Al	P	Si				
(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	1	0,11	1	0,94	0,07	64	57,5	381	0,14
(0,08)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	0,95	0,17	1	0,92	0,1	100	57,1	416	0,14
(0,11)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	0,9	0,23	1	0,97	0,12	90	52,3	369	0,12
(0,13)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1	0,84	0,28	1	0,88	0,12	84	55,3	351	0,12
(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1	1	0,11	1	0,83	0,07	65	115,0	428	0,14
(0,08)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1	0,95	0,17	1	0,89	0,11	87	82,7	410	0,14
(0,11)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1	0,9	0,23	1	0,84	0,14	56	103,2	386	0,13
(0,13)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1	0,84	0,28	1	0,86	0,11	62	108,0	415	0,14

<sup>a</sup> errechnet durch Anwendung des Moduls "Crystallinity" im Program WINXPOW (STOE)

<sup>b</sup> Werte errechnet unter Nutzung von Gl. A2, Gl. A3, wobei die Menge von adsorbiertem  $\text{N}_2$  ( $\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{g}$ ) ( $p = 1$  bar,  $T = 273$  K) zum Volumen von flüssigem  $\text{N}_2$  ( $\text{cm}^3_{\text{flüss.}}/\text{g}$ ) entsprechend der Mikrovolumina des Festkörpers [67] konvertiert wurde.

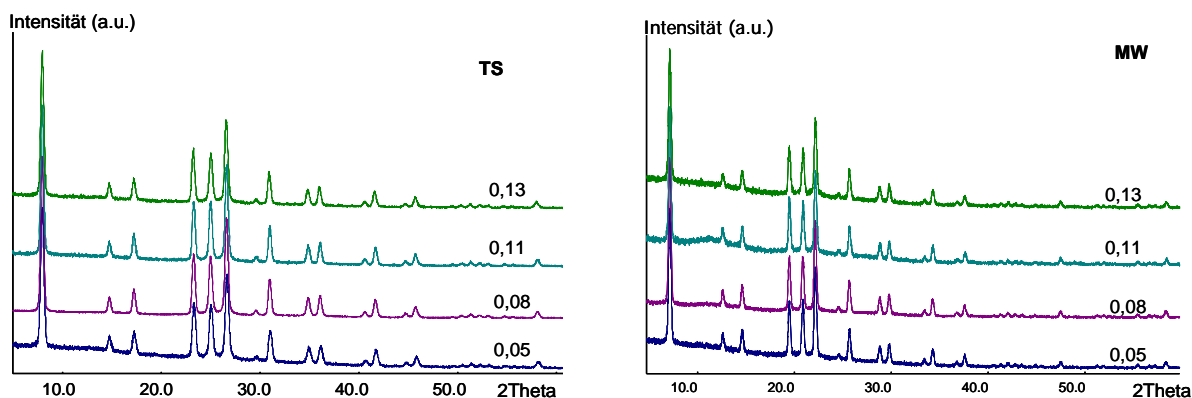
Die Anwendung der Mikrowelle (MW) bei der hydrothermalen Kristallisation wurde als eine Alternative für die Kristallisation im Trockenschrank (TS) angesehen [88, 89]. Ein ausführlicher Vergleich der Einflüsse von MW und TS auf die Kristallisation, insbesondere auf den isomorphe Einbau von Si, wurde jedoch noch nicht durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden Einflüsse der MW- und TS-Methode mit dem Ziel untersucht, die am besten geeignete Methode für die Synthese von SAPO-5-Materialien als Träger zu finden.

Paare von SAPO-5-Proben mit gleichen Si-Stoffmengenanteilen ( $y$ ) im Bereich von 0,05 bis 0,13 im Synthesegel wurden durch MW, bezeichnet als ( $y$ )SAPO-5<sub>MW</sub>, und TS, bezeichnet als ( $y$ )SAPO-5<sub>TS</sub>, hydrothermal synthetisiert, wobei laut Literatur gute Bedingungen für die Substitution nach SM IIa gegeben sind [86]. Die Zusammensetzung des Synthesegels und der Syntheseprodukte ist in Tab. 9 dargestellt. Die Eigenschaften der Proben wurden mittels XRD, ICP-OES, SEM, N<sub>2</sub>-Adsorption, TPDA und <sup>1</sup>H-MAS-NMR charakterisiert und verglichen.

#### 4.1 Analyse der Struktur durch XRD

In Abb. 26 sind die XRD-Diagramme der ( $y$ )SAPO-5<sub>MW</sub>- und ( $y$ )SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben dargestellt. Daraus geht hervor, dass alle Produkte ohne beträchtliche Unterschiede eine AFI-Struktur aufweisen. Die Kristallinität ist in Tab. 9 angegeben, wobei für (0,08)SAPO-5<sub>TS</sub> als Standard-Probe eine Kristallinität von 100 % angenommen wurde. Mit der gleichen Gel-Zusammensetzung zeigt die SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe niedrigere Kristallinität als die SAPO-5<sub>TS</sub>-Probe. Darüber hinaus erreicht die Kristallinität der beiden SAPO-5<sub>MW</sub>-und SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben ihren höchsten Wert, wenn der Si-Stoffmengenanteil ( $y$ ) = 0,08 beträgt. Dies deutet an, dass diese Gel-Zusammensetzung für die Kristallisation besser als andere Gel-Zusammensetzungen mit  $y$  = 0,05, 0,11 und 0,13 geeignet ist.



**Abb. 26.** XRD-Diffraktogramme der ( $y$ )SAPO-5<sub>MW</sub>- und ( $y$ )SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben ( $y$  = Si-Stoffmengenanteil im Gel = 0,05; 0,08; 0,11 und 0,13), die durch Heizen mittels Mikrowelle bzw. im Trockenschrank synthetisiert wurden.

Die (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe zeigt die niedrigste Kristallinität, was darauf zurückzuführen ist, dass in dieser Probe ein relativ hoher Anteil an amorph(n) Phase(n) existiert.

#### 4.2 Stickstoffadsorption (BET)

Die Stickstoff-Isothermen aller Proben sind typisch für mikroporöse Materialien, obwohl auch Mesoporosität erkannt wurde (Abb. A5), da die Isothermen, insbesondere für die Probe (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub>, bei relativen Drücken  $p/p_0 > 0,7$  stark ansteigen.

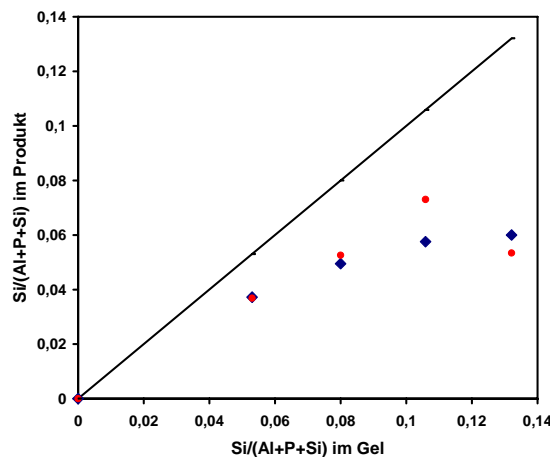
Die Mikroporenvolumina ( $V_{\text{mikro}}$ ) und Mesoporen-Oberflächen ( $S_{\text{meso}}$ ) der Proben sind in Tab. 9 angegeben. Wie oben beschrieben, ist die Kristallinität der Proben umso besser, je geringer

die Mesoporen-Oberfläche ist. Demzufolge zeigen die Ergebnisse in Tab. 9, dass die Proben SAPO-5<sub>TS</sub> ( $S_{\text{meso}} \approx 50\text{-}60 \text{ m}^2/\text{g}$ ) deutlich besser als die Proben SAPO-5<sub>MW</sub> ( $S_{\text{meso}} \approx 80\text{-}115 \text{ m}^2/\text{g}$ ) kristallisiert sind.

Die Zunahme des Si-Gehaltes im Synthesegel der SAPO-5<sub>TS</sub>- und SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben erhöht  $S_{\text{meso}}$  nicht. Die Veränderung der Mikroporenvolumina ist nicht signifikant. Die Oberfläche aller Proben, die nach der klassischen BET-Methode gemessen und berechnet wurden, sind ebenfalls in Tab. 9 dargestellt und betragen  $350\text{-}430 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 4.3 Chemische Zusammensetzung

In Tab. 9 sind ebenfalls die Zusammensetzungen der Synthesegele und der Produkte angegeben. Basierend auf den Ergebnissen der Elementanalyse (ICP-OES) wurden die Si-Stoffmengenanteile in den SAPO-5<sub>TS</sub>- und SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben als Funktion des Si-Gehaltes im Synthesegel in Abb. 27 aufgetragen. Die gerade Linie entspricht dem theoretischen Fall, bei dem Si-Gehalt im Synthesegel und in den entsprechenden Produkten gleich ist.



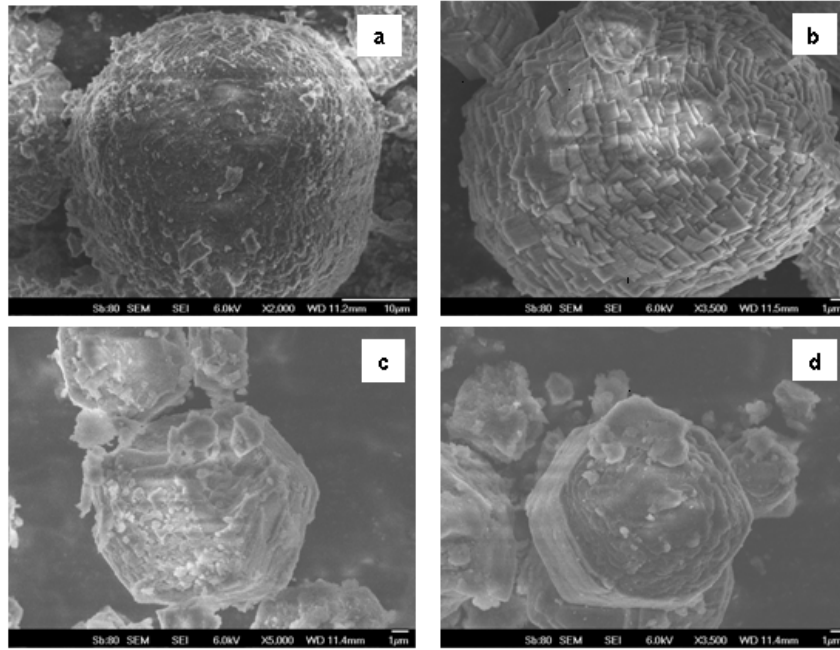
**Abb. 27** Vergleich des Si-Stoffmengenanteils im Festkörper mit dem. Si-Stoffmengenanteil im Synthesegel für (y)SAPO-5<sub>TS</sub>- (◆) und (y)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben (●) (ICP-OES-Ergebnisse). Die gerade Linie stellt einen Si-Einbau von 100 % dar.

Es ist festzustellen, dass die Messwerte von der theoretischen Linie abweichen und diese Abweichung bei den mit höheren Si-Gehalten im Gel synthetisierten Proben deutlicher wird. Das weist darauf hin, dass Si im Gel teilweise nicht in den Festkörper eingebaut wurde. Abgesehen vom Si-Stoffmengenanteil 0,11 unterscheiden sich die Si-Stoffmengenanteile der SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben nicht von denen der SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben.

Ausgehend von den durch ICP, XRD und N<sub>2</sub>-Adsorption für die (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub>-Probe erhaltenen Ergebnissen, kann man feststellen, dass diese Probe einen höheren Anteil an amorphen Phasen im Vergleich zu anderen Proben enthält.

#### 4.4 REM-EDX-Untersuchungen

Die REM-Aufnahmen der (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>-, (0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>-, (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben sind in Abb. 28 dargestellt.



**Abb. 28** REM-Aufnahmen der kalzinierten Proben (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> (a), (0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>, (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> (c) und (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub> (d).

Die SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben weisen die Morphologie einer aggregierten Kugelform auf, während die Proben SAPO-5<sub>MW</sub> hexagonale Kristalle sind. Es ist zu erkennen, dass die TS- und (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben einen höheren Anteil an gut ausgebildeten Kristallen als die (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>- und (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben aufweisen. Die unregelmäßig geformten Bestandteile der SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben, wahrscheinlich in amorphen Zustand, scheinen größer als die bei den SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben zu sein. Dies stimmt mit den N<sub>2</sub>-Adsorptions-Ergebnissen überein, mit denen sich für die SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben ein höherer Anteil an Mesoporen nachweisen lässt.

Die REM-EDX-Daten eines ausgewählten Kristalls jeder Probe sind in Tab. 10 zusammengefasst.

**Tab. 10** Quantitative Oberflächen-Zusammensetzung, berechnet aus der REM-EDX-Analyse eines ausgewählten SAPO-5-Kristalls im Vergleich zur chemischen Analyse (Bulk-Zusammensetzung der Proben)

Probe	Si-Molverhältnis		Si-Einbau <sup>a</sup> (%)		Molare Zusammensetzung (Al:P:Si)	
	EDX	ICP	EDX	ICP	EDX	ICP
(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	0,08	0,04	160	80	1:0.97:0.17	1:0.94:0.08
(0,11)SAPO-5 <sub>TS</sub>	0,09	0,06	82	55	1:1.00:0.19	1:0.97:0.12
(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,06	0,04	120	80	1:0.85:0.11	1:0.83:0.07
(0,11)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,13	0,07	118	64	1:0.50:0.23	1:0.84:0.15

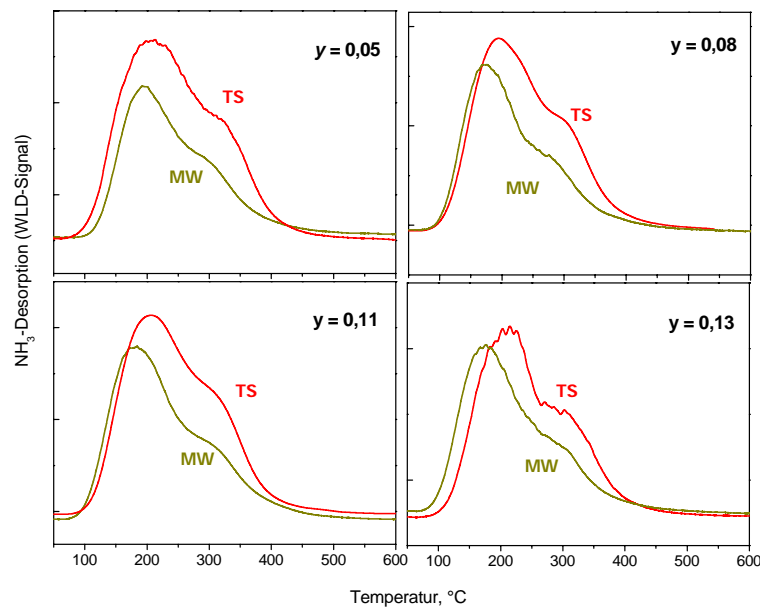
<sup>a</sup>Si-Einbau (%) ist der prozentuale Si-Stoffmengenanteil in den Feststoffproben bezogen auf den Si-Stoffmengenanteil im Synthesegel.



Bezüglich des Si-Stoffmengenanteils im Festkörper, bezogen auf die Gel-Zusammensetzung, kann man schlussfolgern, dass Si auf den Außenflächen (outer surface) der Kristalle angereichert ist (Informations-Tiefe der EDX beträgt ca. 1  $\mu\text{m}$ ). Der Si-Stoffmengenanteil auf der Außenfläche der Proben ist nicht nur höher als der des entsprechenden Synthesegels, sondern auch höher als der des Festkörpers, der aus den ICP-OES-Ergebnissen errechnet wurde. Dies kann durch die Bildung von Si-Inseln im Gitter und die Anwesenheit von amorphen Si-Oxiden auf den Kristallaußenflächen erklärt werden.

#### 4.5 Bestimmung der Acidität durch TPDA

Die TPDA-Profile der Proben SAPO-5<sub>TS</sub> und SAPO-5<sub>MW</sub> mit unterschiedlichem Si-Stoffmengenanteil  $y = 0,05; 0,08; 0,11$  und  $0,13$  im Gel sind in Abb. 29 dargestellt. Die entsprechenden quantitativen TPDA-Ergebnisse befinden sich in Tab. 11.



**Abb. 29** Vergleich der TPDA-Profile der (y)SAPO-5<sub>TS</sub>- und (y)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben mit  $y = \text{Si-Stoffmengenanteil}$  von 0,05 (a), 0,08 (b), 0,11 (c), und 0,13 (d).

Abb. 29 zeigt, dass die NH<sub>3</sub>-Desorption aller Proben im Temperaturbereich zwischen 100 und 400 °C stattfindet. Die Desorptionsbereiche bestehen aus mindestens zwei Peaks, einen beim TT-Bereich mit  $T_{\text{max}}$  von ca. 170-200 °C und einem anderen beim HT-Bereich mit  $T_{\text{max}}$  bei ca. 300 °C.

Die Abhängigkeit der summarischen Lewis- und Brønsted-Acidität (Anzahl der Zentren) der (y)SAPO<sub>MW</sub>-5- und (y)SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben vom Si-Stoffmengenanteil des Synthesegels ist in Abb. A6 dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass die summarische Acidität der SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben immer niedriger als die der SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben ist.

Eine mathematische Trennung der TPDA-Profile durch Überlagerung zweier Gauss-Peaks ergibt die TT- und HT-Desorptions-Peaks, die jeweils den schwach und stark aciden Zentren zugeordnet werden können. In Abb. A7 werden die Profile der (0,08)SAPO-5<sub>MW</sub>- und (0,08)SAPO-5<sub>TS</sub>-Probe mit den entsprechenden Gauss-Peaks als Beispiel dargestellt. Die

Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass die Konzentration der stark aciden Zentren bei den Proben (0,08)SAPO-5 und (0,11)SAPO-5 am höchsten ist, unabhängig von der Art der Synthesemethode. Dabei betragen die Si-Stoffmengenanteile im Festkörper 0,05 und 0,07. Folglich ist es möglich, dass diese Si-Stoffmengenanteile Grenz-Werte für die Konzentration der stark aciden Zentren unter den Bedingungen der SAPO-5-Synthese sind. Diese stark aciden Zentren können starke Brønsted-acide Zentren sein, die aus dem isomorphen Einbau von Si in das Gitter resultieren.

Halik et al. [90] berichteten, dass die  $\text{NH}_3$ -Desorption an SAPO-5-Material mit einem Maximum bei ca. 307 °C der Wechselwirkung mit Brønsted-aciden Zentren zugeordnet werden kann.

**Tab. 11** Acidität Cu-freier SAPO-5-Proben

Proben	Acidität, mmol/g	
	gesamt	HT <sup>a</sup>
(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1,23	0,67
(0,08)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1,51	0,86
(0,11)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1,63	0,87
(0,13)SAPO-5 <sub>TS</sub>	1,42	0,63
(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,92	0,50
(0,08)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1,21	0,65
(0,11)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1,22	0,70
(0,13)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1,08	0,59

<sup>a</sup>errechnet durch die Trennung der TPD-Profile durch Überlagerung zweier Gauss-Peaks.

Die  $\text{NH}_3$ -Desorption bei niedrigeren Temperaturen von 187-267 °C, kann der Wechselwirkung mit Lewis-aciden Zentren (koordinativ ungesättigte  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen auf der Oberfläche oder in Gitterdefekten) und schwachen Brønsted-aciden Zentren (lokalisiert in 6-Ring-Kanälen in der Nähe der 12-Ring-Hauptkanäle) zugeordnet werden.

Gianotti et al. [91] zufolge findet an Ti-APO und AlPO-Molekularsieben die Desorption von Ammoniak von Oberflächen-POH-Gruppen im Temperaturbereich von RT bis 100 °C statt. Die Desorptions-Peaks von Oberflächen-AlOH-Gruppen sind von geringerer Intensität. Oberhalb von 200 °C wird keine Desorption mehr beobachtet.

Im Temperaturbereich von 100 °C bis 200 °C überwiegt die  $\text{NH}_3$ -Desorption von Lewis-Zentren ( $\text{Al}^{3+}$ ), die bei ca. 300 °C beendet ist. Demzufolge können die TT-Peaks in den in Abb. 29 dargestellten TPD-Profilen durch Lewis-acide Zentren und schwache Brønsted-acide Zentren verursacht werden. Die HT-Peaks können aus der Wechselwirkung von  $\text{NH}_3$  mit starken Lewis- und Brønsted-aciden Zentren stammen. Darüber hinaus kann man

feststellt, dass die Proben SAPO-5<sub>MW</sub> niedrigere Konzentrationen an stark aciden Zentren als die entsprechenden SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben haben (s. Tab. 11).

#### 4.6 <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren der (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>-, (0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>-, (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben sind in Abb. 30 dargestellt. Alle Spektren zeigen Signale bei  $\delta = 3,5\text{--}3,6$  ppm und  $\delta = 4,6$  ppm, die den Brücken-OH-Gruppen (SiOHAl), d.h. Brønsted-aciden Zentren, zugeordnet werden können, die aus der isomorphen Substitution von einem P-Atom durch ein Si-Atom nach dem Mechanismus SM IIa resultieren.

Die Signale bei  $\delta = 3,5\text{--}3,6$  ppm stammen von Brücken-OH-Gruppen in den großen Poren (Zwölfring), die Signale bei ca. 4,6 ppm werden Brücken-OH-Gruppen in kleinen Poren (Sechsring) zugeordnet [64, 65]. Die Signale bei  $\delta = 0,1, 1,7$  und 2,5 ppm wiesen auf die Existenz isolierter AlOH-, SiOH- sowie POH- und wasserstoffverbrückter AlOH-Gruppen hin, die als Gitter-Defektzentren oder außerhalb des Gitters vorliegen [64, 65].

In Tab. 12 werden die quantitativen Ergebnisse der Konzentration der gesamten OH- und der Brücken-OH-Gruppen zusammengefasst. Diese zuletzt genannte Konzentration entspricht der Konzentration der Brønsted-aciden Zentren, die infolge des Si-Einbaus in das AFI-Gitter nach dem Mechanismus SM IIa entstanden sind. Es ist deutlich zu beobachten, dass die OH-Gesamtkonzentration und die Konzentration der Brønsted-aciden Zentren der SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben höher als die der SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben sind.

**Tab. 12** OH-Gesamtkonzentration der OH-Gruppen sowie Konzentration der Brücken-OH-Gruppen und der OH-Gruppen an Defektzentren, erhalten aus der quantitativen Analyse der <sup>1</sup>H-MAS-NMR Spektren

Proben	Si-Gehalt <sup>a</sup> (mmol/g)	OH-Gruppen (mmol/g)		
		gesamt	Brücken-OH-Gruppen	an Defektzentren
(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	0,57	0,44	0,37	0,07
(0,11)SAPO-5 <sub>TS</sub>	0,95	0,48	0,41	0,06
(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	0,55	0,32	0,24	0,08
(0,11)SAPO-5 <sub>MW</sub>	1,10	0,32	0,22	0,10

<sup>a</sup> bestimmt durch ICP-OES

Hierbei sollte aber erwähnt werden, dass die Probe (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub> einen größeren amorphen Anteil als die Probe (0,11)SAPO-5<sub>TS</sub> hat, wie bereits oben beschrieben. Aber auch wenn die unterschiedlichen Kristallinitäten der Proben berücksichtigt werden, ist die Zahl der Brønsted-Zentren der Probe (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub> niedriger als die der Probe (0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>.

Aus den Charakterisierungsergebnissen geht somit hervor, dass die Synthese mit konventioneller Heizung (TS) unter diesen Bedingungen zu SAPO-5-Proben mit einer höheren Konzentration an stark aciden Zentren im Vergleich mit der Synthese mittels Mikrowelle (MW) führt.

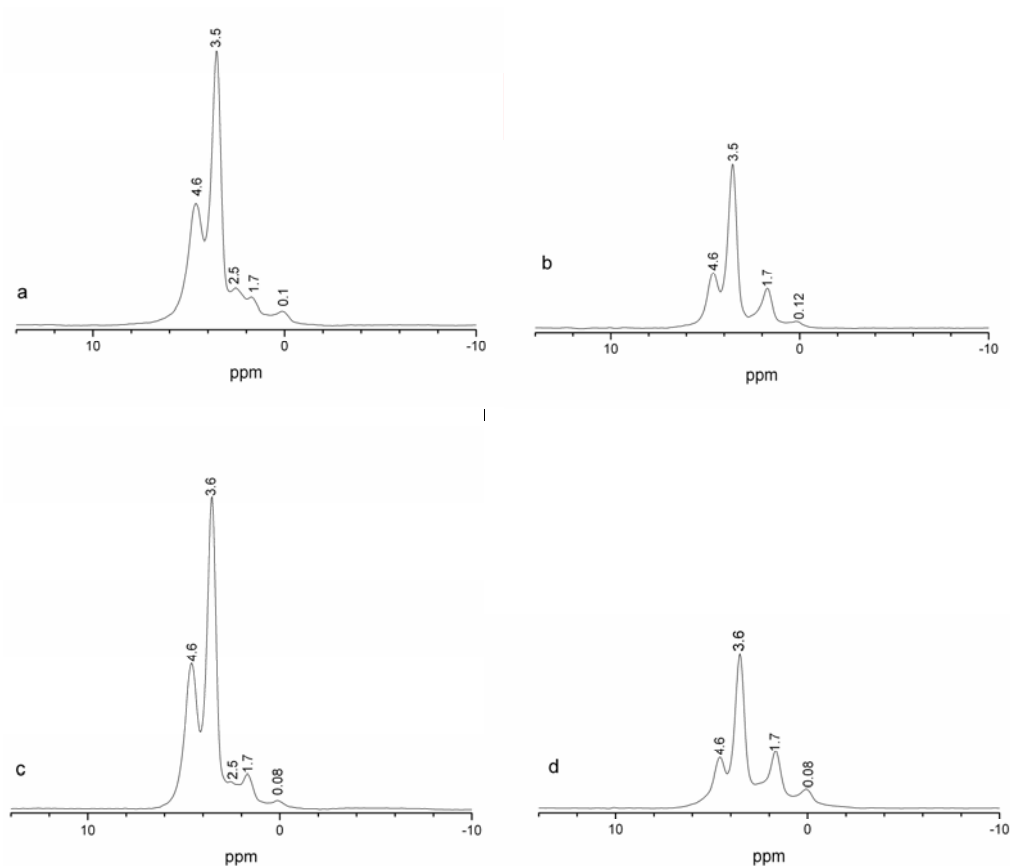
Durch den Vergleich der Konzentration isomorph in das Gitter eingebauter Si-Atome (aus  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-spektroskopische Ergebnisse) mit dem Gesamt-Si-Gehalt (aus ICP-OES den Analysen) kann geschlussfolgert werden, dass in der templatfreien (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>-Probe ca. 65 % der Gitter-P-Atome durch Si nach dem Mechanismus SM IIa substituiert wurden, in der (0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>-Probe 43 %, in der Probe (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub> 44 % und in der Probe (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub> 20 % (Tab. 12). Das bedeutet, (i) dass der Rest des Si in Form von Si-Inseln und/oder als Si-Oxid vorliegen sollte und (ii) dass der nicht-acide Si-Anteil in den MW-Proben höher ist als in den entsprechenden TS-Proben.

Es stellt sich die Frage, warum die Substitution von Si nach SM IIa in den SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben bevorzugt abläuft. Wie in der Literatur nachgewiesen wurde, kann die MW-Heizung die Kristallisationszeit verkürzen und Kristalle mit homogener Größe bilden [88, 89, 92, 93]. Es wurde angenommen, dass die Dispergierung der festen Synthesekomponenten durch MW-Heizung viel schneller als bei konventioneller Heizung erfolgt und die Dauer der Kristall-Keimbildung modifiziert wird [89, 92]. Darüber hinaus kann die Bildung von fremden Phasen bei der MW-Heizung verringert werden [94]. Trotzdem erwies sich die Anwendung von MW als Nachteil für den isomorphen Einbau von Si in SAPO-5 unter den angewendeten Bedingungen im Vergleich zur konventionellen Heizung. Durch die  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Ergebnisse wurde gezeigt, dass ein Si-Einbau nach SM IIa bei der Kristallisation mittels MW niedriger ist als bei Kristallisation im TS, selbst dann, wenn die Si-Gehalte und die Kristallinitäten der SAPO-5<sub>MW</sub>- und SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben gleich sind, wie im Fall des (0,05)SAPO-5-Probenpaares. Dies beweist, dass Si wahrscheinlich unter MW-Bedingungen schlechter in die Kristallstruktur integriert wird. Demzufolge resultieren bei einer Synthese mit konventioneller Heizung weniger Si-Inseln als bei der Mikrowellenheizung. Die Stärke und Anzahl der aciden Zentren der Probenpaare mit gleichem Si-Gehalt im Synthesegel unterscheidet sich nach den TPDA-Ergebnissen nicht signifikant.

Es wurde berichtet, dass der Einfluss des Si-Gehaltes auf die Kristallisation vom pH-Wert des Synthesegels abhängig ist [88]. Die Si-Anwesenheit beschleunigt die Kristallisation in acidem Gel, aber verhindert die Kristallisation in alkalischem Gel. Die Löslichkeit der Komponenten im Synthesegel für die AlPO-5-Synthese kann durch eine höhere Konzentration des Templates oder einer Erhöhung der Wasserkonzentration verbessert werden. Damit erhöht sich die Keimbildungs-Rate, während sich die Kristallitgröße verkleinert.

SAPO-5<sub>TS</sub>- und SAPO-5<sub>MW</sub>-Proben wurden mit niedrigem Templat-Gehalt und leicht acidem Synthesegel (pH 5-6) synthetisiert. Deshalb ist die Morphologie der Syntheseprodukte unterschiedlich im Vergleich zu Produkten, die mit alkalischem Synthesegel und mit höherem Gehalt an Templat synthetisiert wurden [88, 89, 95]. Diese Morphologie ist durch kugelförmige Agglomerate aus plättchenartigen Kristallen charakterisiert. Die Kristall-Größe von TS-Proben ist größer als die von MW-Proben mit dem gleichen Si-Gehalt im Gel (s. Abb. 28), wahrscheinlich infolge der Modifikation der Keimbildungs-Periode wie oben beschrieben. Die Kristallisationszeit hat auch einen Einfluss auf die Morphologie. Jhung et al. [88] berichten, dass die in der MW kristallisierten SAPO-5-Kristalle größer werden, wenn die

Kristallisationszeit von 2 h auf 6 h erhöht wird. Die maximale Kristallit-Größe betrug ca. 11-12  $\mu\text{m}$ . Diese Kristall-Größe entspricht derjenigen der Probe (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub> nach 3 h Kristallisationszeit.



**Abb. 30**  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren der Proben a) (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>, b) (0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>, c) (0,11)SAPO-5<sub>TS</sub> und d) (0,11)SAPO-5<sub>MW</sub>.



## 5. OCM-Reaktion an Cu-haltigen SAPO-5-Katalysatoren

Die Reaktion wurde sowohl unter moderatem Druck (3,0 bar) als auch unter Normaldruck in den oben ausführlich beschriebenen Apparaturen durchgeführt; DMC, DMM, MF und DME sind die möglichen Reaktionsprodukte. Aus mehreren Literaturangaben geht hervor, dass DMC, DMM und MF an oxidativen Zentren des Katalysators gebildet werden. DME gilt jedoch als Produkt, das an aciden Zentren des Katalysators entsteht.

### 5.1 OCM-Reaktion unter moderatem Druck

Die hydrothermal kristallisierten (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>- und imprägnierten (x)Cu/(y)SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben wurden vor einem katalytischen Test mit unterschiedlichen Verfahren vorbehandelt. Dementsprechend wurden die Proben auch gekennzeichnet ((kalz) bzw. (kalz,akt)).

#### 5.1.1 Untersuchung an Cu-imprägnierten SAPO-5-Proben

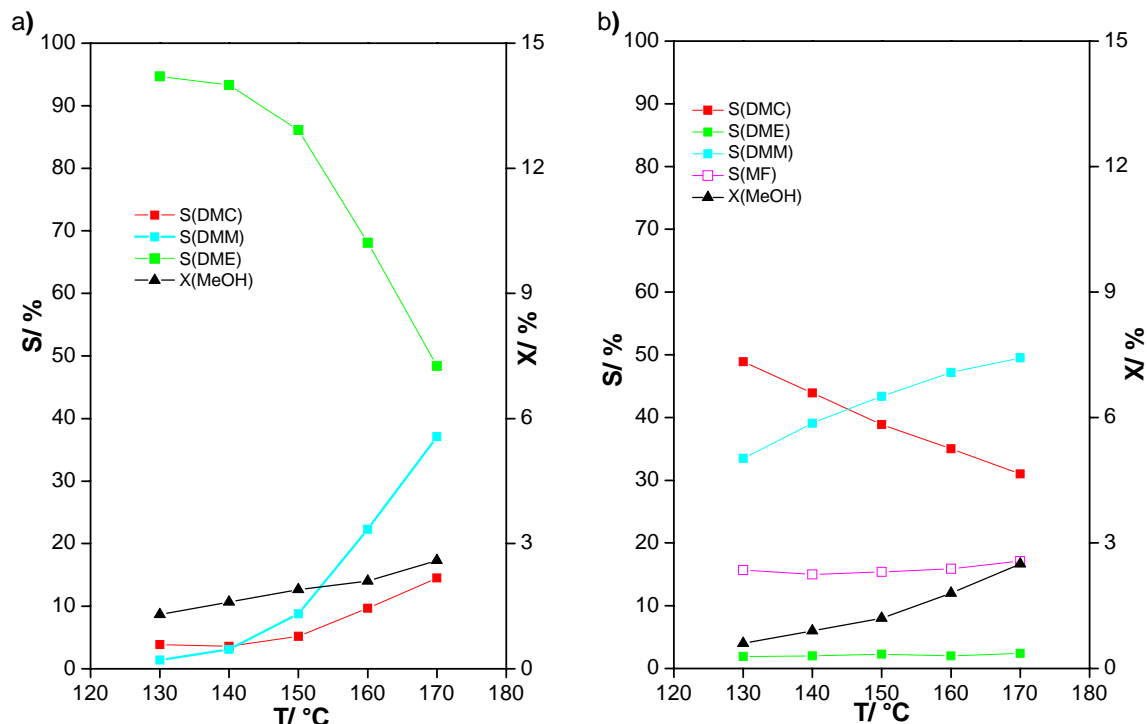
##### 5.1.1.1 Einfluss der Aktivierung auf die OCM-Reaktion

Die Test-Ergebnisse mit den (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz)- und (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Katalysatoren sind in Abb. 31 dargestellt. Der Träger (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> hat eine summarische Acidität von 1,23 mmol/g.

Am Katalysator ohne Aktivierung (Abb. 31a) ist das Hauptprodukt nur das unerwünschte DME mit einer Selektivität ( $S_{\text{DME}}$ ) von 95 % bei 130 °C, die bei steigender Temperatur bis 170 °C auf 48 % abnimmt. MF ist nicht detektiert worden. Bei höheren Temperaturen (150-170 °C) steigt die DMM-Selektivität auf ca. 38 %. Die Selektivität von DMC steigt auf nur ca. 15 %.

Durch die Aktivierung wird  $S_{\text{DME}}$  signifikant geringer (<3 %). Die Selektivitäten für DMC, DMM und MF sind erhöht, während die MeOH-Umsätze vergleichbar sind (s. Abb. 31b). Das kann dadurch verursacht sein, dass die Acidität des Katalysators deutlich geringer ist. Die Verringerung der Acidität kann damit erklärt werden, dass die aciden Zentren des Katalysators von Cu<sup>+</sup>-Spezies, die aus einem Teil von Cu<sup>2+</sup>-Spezies durch die Aktivierung gebildet wurden, weiter blockiert wurden. Das weist ebenfalls darauf hin, dass eine Cu-Konzentration von 6,5 % ausreichend ist, um die aciden Zentren des SAPO-5-Träger vollständig zu neutralisieren. Bei 130 °C wurde festgestellt, dass das DMC als Hauptprodukt mit einer  $S_{\text{DMC}}$  von 50 % bei einem MeOH-Umsatz von 0,8 % gebildet wird ( $S_{\text{DMM}} = 33$  %,  $S_{\text{MF}} = 16$  %). Wenn die Temperatur auf 170 °C erhöht wird, sinkt  $S_{\text{DMC}}$  auf 30 %, allerdings bei einem fünffachen MeOH-Umsatz von 4 % ( $S_{\text{DMM}} = 50$  %).

Hiermit kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Aktivierung in Ar geeignet ist, die Zentrenkonfiguration in Cu-haltigen Silicoalumophosphat-Katalysatoren vorteilhaft für die Bildung von DMC durch oxidative Carbonylierung von MeOH zu modifizieren und die DME-Nebenproduktbildung zu verringern, wenn der Cu-Gehalt der Anzahl der aciden Zentren des Trägers entspricht.



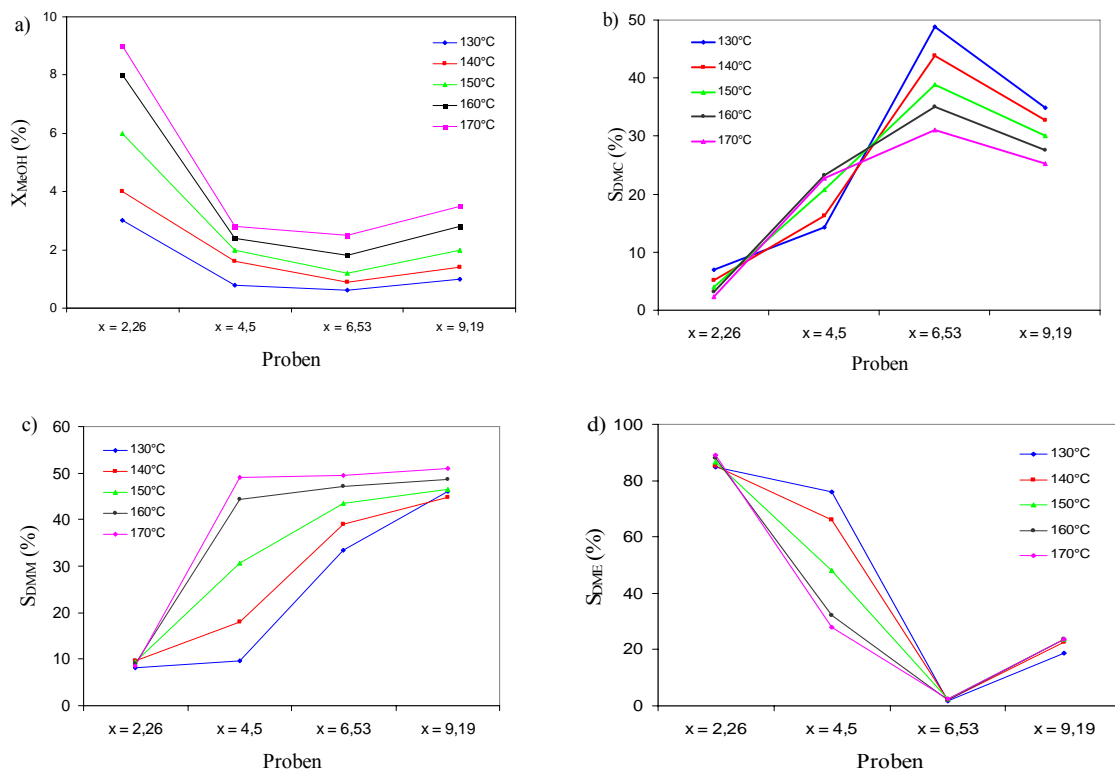
**Abb. 31** Selektivitäten ( $S_{DMC}$ ,  $S_{DMM}$ ,  $S_{MF}$ ,  $S_{DME}$ , linke Achse) und MeOH-Umsatz  $X$  (rechte Achse) von a) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz) und b) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) als Funktion der Reaktionstemperatur.

#### 5.1.1.2 Einfluss des Cu-Gehalts auf die OCM-Reaktion

Abb. 32 stellt die Test-Ergebnisse an den (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Proben ( $x = 2,26-9,19$  Ma.%) im Temperaturbereich von 130-170 °C dar. Die MeOH-Umsätze (a) und die Selektivität für DME (d) nehmen ab, wenn der Cu-Gehalt von 2,26 auf 6,5 Ma.% erhöht wird. Die Selektivitäten für DMC (b) und DMM (c) steigen dagegen an. An der (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>-Probe erreichen die Selektivitäten für DMC ca. 43,9 % und für DMM ca. 39,1 %, bei einem MeOH-Umsatz von 1,6 % (140 °C). Das weist darauf hin, dass die DME-Bildung die Ursache für den höheren MeOH-Umsatz bei den Proben mit niedrigem Cu-Gehalt (2,26 und 4,5 Ma.%) ist. Die DME-Bildung findet nicht nur an Brønsted-aciden Zentren sondern auch an Lewis-aciden Zentren statt [96-98]. Deshalb ist die DME-Bildung von der Gesamtkonzentration der aciden Zentren (Brønsted und Lewis-Zentren) des Katalysators abhängig. Mit steigendem Cu-Gehalt werden die aciden Zentren des Trägers durch Cu weiter neutralisiert. Bei einem Cu-Gehalt von 6,5 % erreicht  $S_{DME}$  nur ca. 3 %. Dieser Cu-Gehalt entspricht der Konzentration der aciden Zentren des Trägers (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>, d.h. dieser Cu-Gehalt ist optimal für die Bildung von DMC (Abb. 32b). Es zeigt sich ebenfalls, dass  $S_{DMC}$  bei tieferen Temperaturen (130-150 °C) am höchsten ist, während bei höheren Temperaturen (160-170 °C) die DMM-Bildung überwiegt.

Wenn die Cu-Konzentration die Konzentration der aciden Zentren des Trägers überschreitet, steigt  $S_{DME}$  wieder bis auf ca. 22 % an. Offensichtlich kann MeOH an Lewis-Zentren, die sich in CuO<sub>x</sub>-Agglomeraten bei höherer Cu-Beladung ausbilden, auch zu DME umgesetzt werden.





**Abb. 32** Einfluss des Gehalts, eingebracht durch Imprägnierung, auf a) Methanol-Umsatz  $X_{MeOH}$ , b) Selektivität für DMC, c) Selektivität für DMM und d) Selektivität für DME (( $x$ )Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Proben ( $x = 2,26$ -9,19 Ma.%).

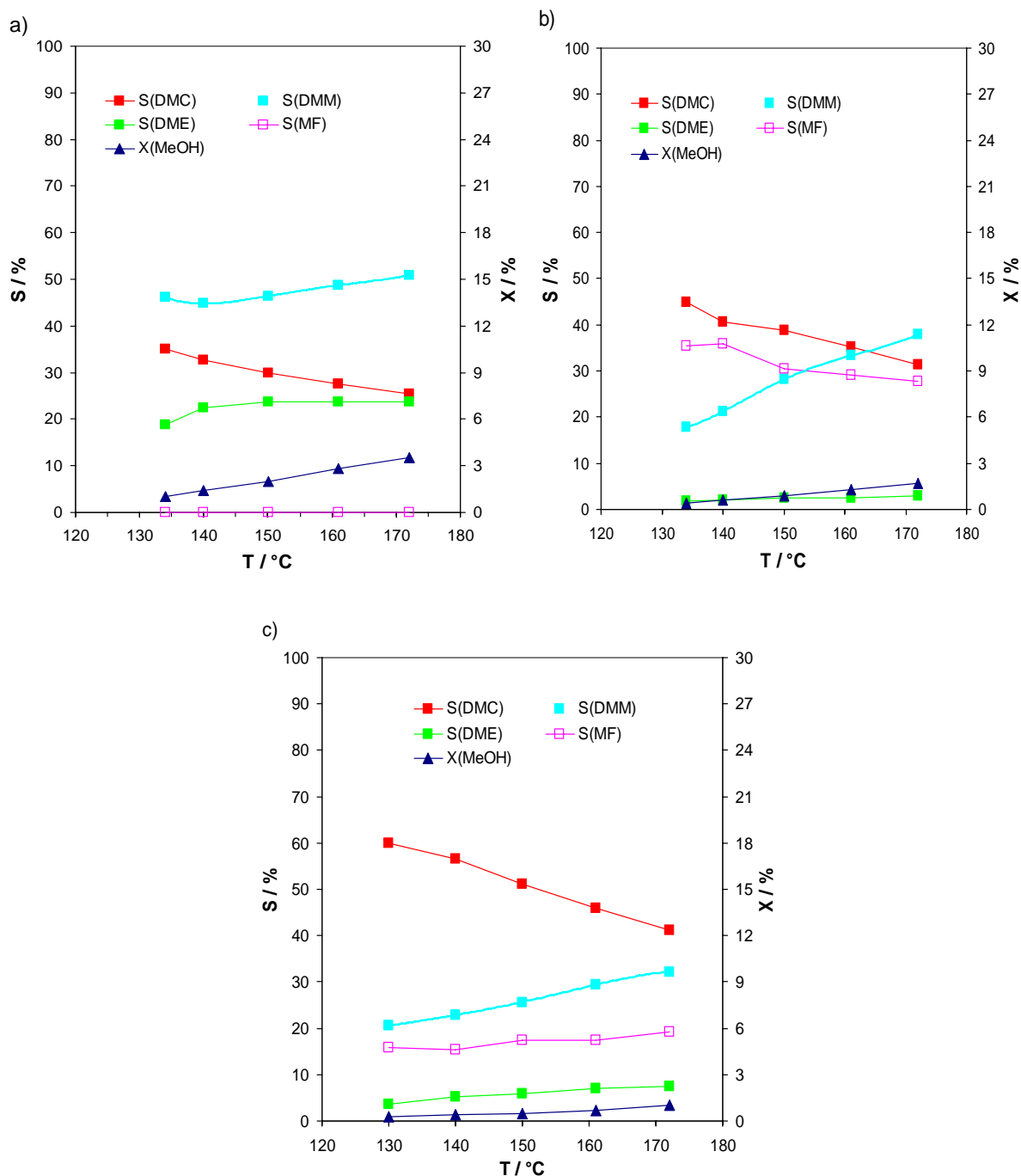
### 5.1.1.3 Einfluss von Acidität der ( $y$ )SAPO-5<sub>TS</sub>-Träger auf die OCM-Reaktion

Zur Untersuchung des Einflusses der Acidität der Träger auf die katalytischen Eigenschaften wurden die (9,19)Cu/( $y$ )SAPO-5-Proben getestet, wobei die SAPO-5-Träger im TS mit unterschiedlichen Si-Stoffmengenanteilen ( $y = 0,05$ -0,11) synthetisiert worden waren. Die Proben wurden vor dem Test kalziniert und aktiviert. In Abb. 33 sind die Test-Ergebnisse der Proben a) (9,19)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt), b) (9,19)Cu/(0,08)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) und c) (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) dargestellt. Die Daten zur Acidität der Träger sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Wenn die Cu-Konzentration höher als die Konzentration der aciden Zentren des Trägers ist, sind die Produkt-Selektivitäten mit steigender Temperatur in der Reihenfolge  $S_{DMM} > S_{DMC} > S_{DME}$  erhöht (Abb. 33a). Wie oben diskutiert wurde, kann der Cu-Überschuss neue Lewis-Zentren erzeugen, so dass die DME-Bildung wieder begünstigt wird und  $S_{DME}$  einen Wert von über 20 % erreicht (vergl. 5.1.1.2, Abb. 32d). Im Temperaturbereich von 130-160 °C steigt der MeOH-Umsatz von 1 auf 2,8 %, während  $S_{DMC}$  von 34,9 auf 27,5 % abnimmt und  $S_{DMM}$  von 46,1 auf 48,7 % steigt.

Wenn die Cu-Konzentration jedoch der Konzentration der aciden Zentren auf dem Träger entspricht (Abb. 33b, die Probe (9,19)Cu/(0,08)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)), ist der Trend ähnlich wie bei der Probe (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> (s. Abb. 32d). Da fast alle aciden Zentren neutralisiert wurden, ist die DME-Bildung zurückgedrängt ( $S_{DME} < 3$  %). Im

Temperaturbereich von 130-160 °C ist DMC das Hauptprodukt, wobei  $S_{\text{DMC}}$  von 45 auf 30 % abnimmt, während  $S_{\text{MF}}$  von 35 auf 30 % sinkt und  $S_{\text{DMM}}$  von ca. 17 auf 34 % steigt, während der MeOH-Umsatz maximal 1,3 % erreicht. Bei einer höheren Reaktionstemperatur überwiegt wieder DMM mit einer Selektivität von 38 %.



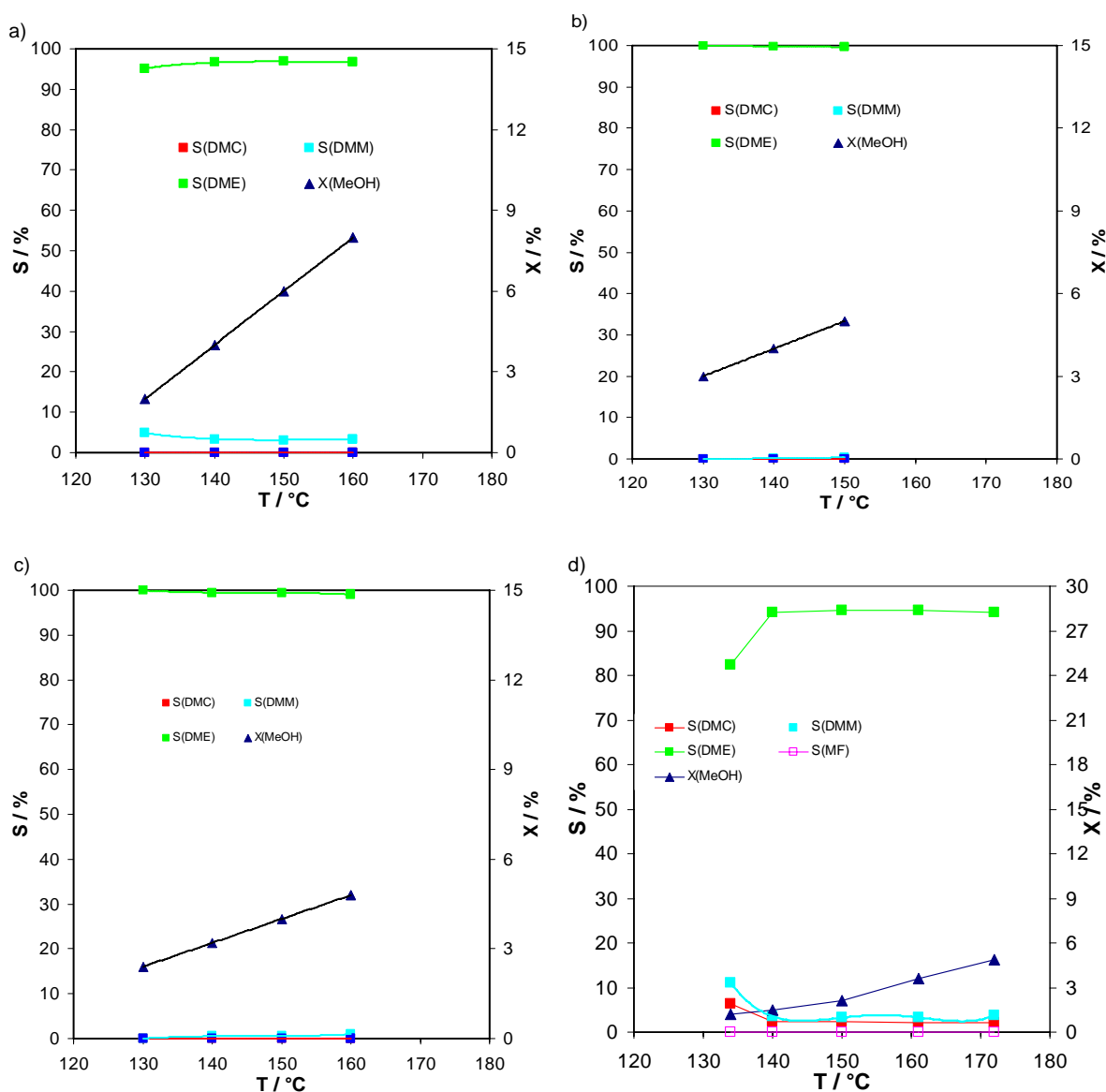
**Abb. 33** Katalytische Aktivität der (9,19)Cu/(y)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Proben mit y von a) 0,05, b) 0,08 und c) 0,11.

Wenn die Cu-Konzentration niedriger als die Konzentration acider Zentren auf dem Träger ist (s. Abb. 33c, die Probe (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)), liegt  $S_{\text{DME}}$  im Bereich von ca. 3-8 % im untersuchten Temperaturbereich. Die Selektivität nimmt in der Reihenfolge  $S_{\text{DMC}} > S_{\text{DMM}} > S_{\text{MF}} > S_{\text{DME}}$  ab. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt  $S_{\text{DMC}}$  von 60 auf 40 % ab,

während sich  $S_{\text{DMM}}$  von 20 auf 33 % erhöht. Die MeOH-Umsätze liegen im Bereich von 0,3 auf 1 %, wenn die Temperatur von 130 bis 170 °C erhöht wird.

### 5.1.2 Untersuchung an den hydrothermal synthetisierten CuSAPO-5-Proben

In Abb. 34 ist die Temperaturabhängigkeit der Produktselektivitäten an den Katalysatoren a) (0,8)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz), b) (2,15)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz), c) (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz) und d) (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt) dargestellt.



**Abb. 34** Temperaturabhängigkeit der Produktselektivitäten ( $S_{\text{DMC}}$ ,  $S_{\text{DMM}}$ ,  $S_{\text{MF}}$ ,  $S_{\text{DME}}$  linke Achse) und MeOH-Umsatz  $X$  (rechte Achse) von a) (0,8)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz), b) (2,15)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz), c) (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz) und d) (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt).

Die Test-Ergebnisse zeigen, dass die nicht aktivierten Katalysatoren a, b und c nur die DME-Bildung katalysieren, die an aciden Zentren stattfindet. Die DME-Selektivität ( $S_{\text{DME}}$ ) betrug ca. 95-100 %, während die Selektivität für DMM gering ist. DMC und MF sind nicht detektiert worden.

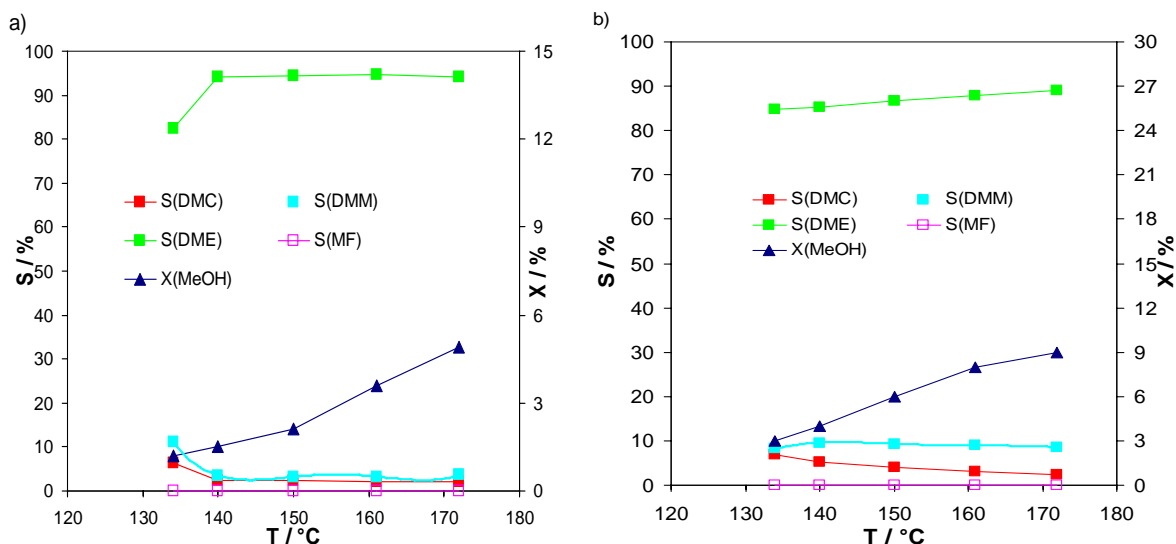
Ein Vergleich der Ergebnisse an den Proben (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz) und (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt) zeigt, dass die aktivierte Probe eine wenn auch nur geringe Aktivität für die Carbonylierung zu DMC bei 130 °C aufweist (MeOH-Umsatz ca. 1 %). Neben DME und DMM entsteht auch DMC.

Die niedrige Selektivität für DMC zeigt, dass die Menge an Cu<sup>+</sup>-Spezies sehr gering ist. Die XRD-Ergebnisse weisen darauf hin, dass ein großer Anteil von Cu in Form von CuO vorliegt und durch die Aktivierung nicht reduziert wurde. Es ist nicht ausgeschlossen, dass durch den erfolgreichen Einbau von einem kleinen Anteil Cu in die Gitterstruktur und die Stabilität der integrierten Cu-Kationen eine Umverteilung und Autoreduktion von Cu-Kationen durch die Aktivierung, wie sie für Cu-imprägnierte SAPO-5 Proben charakteristisch ist, nur in begrenztem Umfang stattfindet.

Die TPR-Ergebnisse der Proben (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz) und (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt) zeigen, dass die Argon-Vorbehandlung nur eine geringe Autoreduktion von Cu<sup>2+</sup>- zu Cu<sup>+</sup>-Spezies verursacht hat. Daher wird nur eine geringe DMC-Selektivität erzielt und die DME-Bildung ist wie an den nicht aktivierten Proben vorherrschend.

### 5.1.3 Vergleich zwischen hydrothermal synthetisierten und imprägnierten Cu-haltigen SAPO-5-Proben

In Abb. 35 sind die Test-Ergebnisse der Katalysatorproben (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt) und (2,26)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt), die gleich vorbehandelt wurden, dargestellt.



**Abb. 35** Temperaturabhängigkeit der Produkt-Selektivitäten ( $S_{\text{DMC}}$ ,  $S_{\text{DMM}}$ ,  $S_{\text{MF}}$ ,  $S_{\text{DME}}$  -linke Achse), bezogen auf MeOH und MeOH-Umsatz  $X$  (%- rechte Achse) von a) (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt) und b) (2,26)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt).

Abb. 35 zeigt, dass der MeOH-Umsatz am imprägnierten Katalysator ((2,26)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)) im Temperaturbereich von 134 bis 174 °C von 3 auf 9 %, bei gleichzeitig steigender  $S_{\text{DME}}$  von 24 auf 27 %, ansteigt. Am hydrothermal synthetisierten Katalysator ((2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt)) ist der MeOH-Umsatz geringer, ca. 1,2 bis 4,5 %, bei gleichzeitig steigender  $S_{\text{DME}}$  von 82,5 auf 94 %, ansteigt.

während  $S_{DME}$  ca. 84 bis 89 % beträgt. Die Bildung von DMC und DMM am imprägnierten Katalysator ist entsprechend höher als am hydrothermal synthetisierten Katalysator. Bei 140 °C erreichen  $S_{DMM}$  und  $S_{DMC}$  Werte von 9,6 % bzw. 5,1 % an der (2,26)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Probe, während diese Werte an der (2,66)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt)-Probe 3,5 % bzw. 2,3 % betragen. Durch die Aktivierung werden Cu<sup>+</sup>- aus Cu<sup>2+</sup>-Spezies gebildet, die für die DMC-Bildung aktiver sind als Cu<sup>2+</sup>-Spezies [35, 36]. Die DMC-Bildung zeigt, dass bei den imprägnierten Proben der SSIE von Cu unter inerten Strömungsbedingungen bei hohen Temperaturen besser funktioniert. Dies stimmt mit den TPR-Ergebnissen überein, die gezeigt haben, dass nach der Aktivierung der Cu-Oxidationszustand an den imprägnierten Proben stärker verändert wurde, währenddessen so eine Änderung an den hydrothermal synthetisierten Proben fast nicht zu beobachten ist. Trotzdem erreicht die Selektivität für DMC an der imprägnierten Probe höchstens 5,1 %. Der Grund liegt in dem Cu-Gehalt von 2,26 Ma.% für diese Probe, der einer Konzentration von 0,36 mmol/g entspricht (s. Tab. A2). Laut den TPR-Ergebnissen betrug der nicht-stabilisierte Cu<sup>2+</sup>-Anteil 47 % (s. Tab. A2), der durch Aktivierung (SSIE) autoreduziert und innerhalb der SAPO-5-Struktur umverteilt wurde. Obwohl der SSIE offensichtlich abläuft, ist die Anzahl der mit Cu-Kationen bedeckten aciden Zentren gering, ersichtlich an der nach wie vor hohen Selektivität der DME-Bildung. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der Gesamt-Kupfergehalt von 0,36 mmol/g für eine Bedeckung der gesamten aciden Zentren des (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>-Trägers (1,23 mmol/g, s. Tab. 9) nicht ausreichend ist.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, dass die Cu-Oxidationszustände und Cu-Lokalisierungen in imprägnierten Proben, wo Cu-Spezies ausschließlich im Extra-Gitter-Positionen vorliegen, sich von denen in den hydrothermal synthetisierten Proben unterscheiden

## 5.2 OCM-Reaktion unter Normaldruck

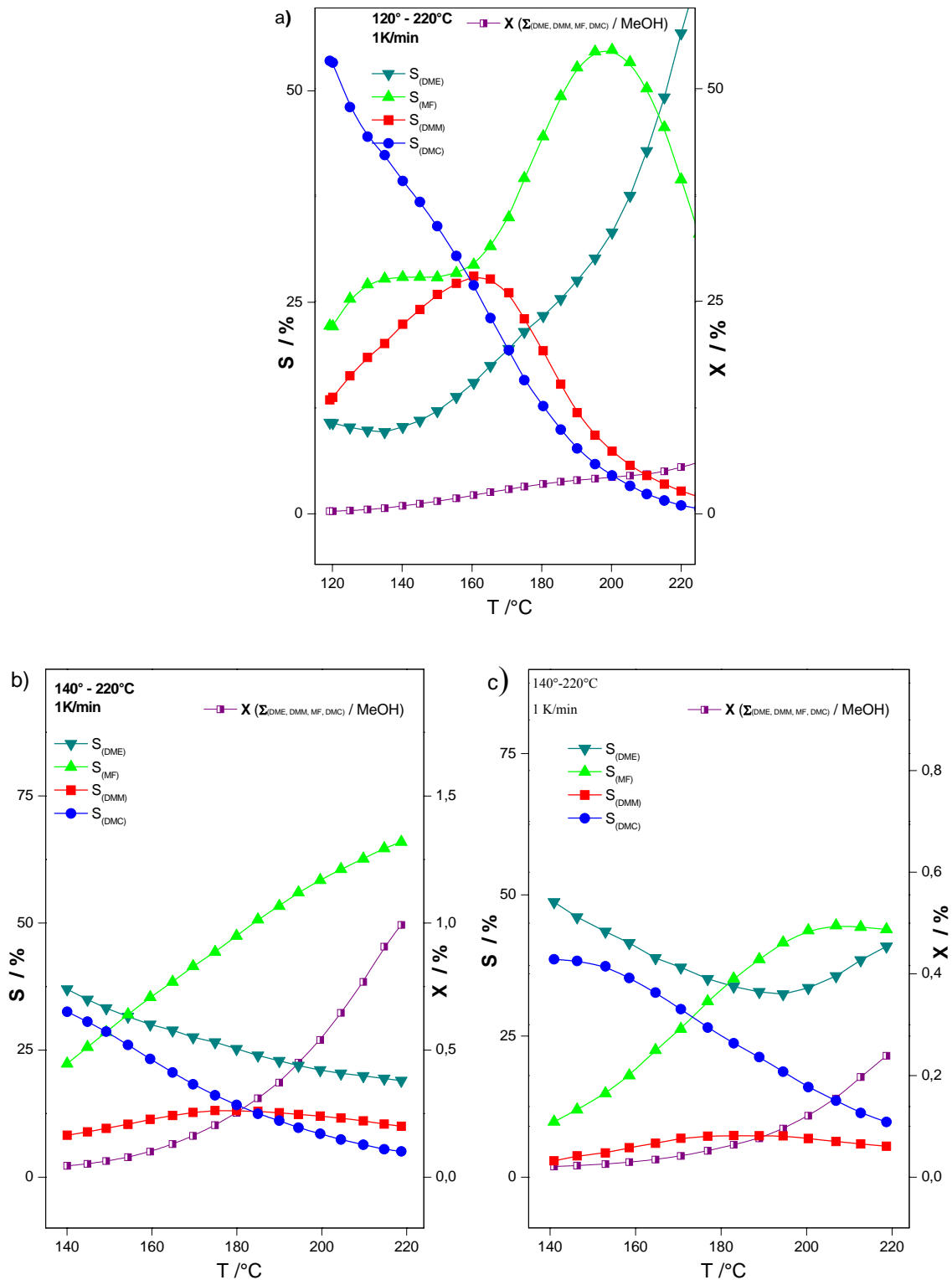
Die Proben (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) und (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) wurden als Katalysatoren für die OCM-Reaktion unter Normaldruck (1 bar) eingesetzt. In diesen beiden Proben entspricht der Cu-Gehalt der Konzentration der aciden Zentren. Zum Vergleich wurde die bereits vorhandene Probe (16)Cu/Y(kalz,akt), die nach Richter et al. [36] ebenfalls durch „Incipient Wetness Impregnation“ präpariert worden war, ebenfalls verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 36 dargestellt. Es zeigt sich, dass die OCM an den Cu-haltigen SAPO-5-Proben ebenfalls unter Normaldruck in der Gasphase stattfindet.

Laut Richter et al. [36] lassen sich unter moderatem Druck im Temperaturbereich von 130-180 °C bei entsprechendem Cu-Gehalt am Cu/Y-Katalysatoren MeOH-Umsätze von ca. 3-12 % erzielen. Dabei betrug die  $S_{DMC}$  ca. 40-50 %. Abb. 36a zeigt, dass für die OCM die Aktivität der Probe (16)Cu/Y(kalz,akt) unter Normaldruck niedriger ist.  $S_{DMC}$  erreicht ca. 60 % bei einem MeOH-Umsatz,  $X_{MeOH}$ , von nur 0,3 % (bei 120 °C). Danach nimmt  $S_{DMC}$  kontinuierlich ab, bis auf 0 % bei einer Temperatur von 220 °C. Im Gegensatz dazu nimmt  $S_{DME}$  kontinuierlich zu, von 10 % bei 120 °C auf 57 % bei 220 °C.

Die MeOH-Umsätze an den Cu/SAPO-5-Katalysatoren sind gering, 0,05 bis 1 % an der (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Probe (s. Abb. 36b) und 0,02 bis 0,24 % an der (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Probe (s. Abb. 36c). Der Trend der DMC- und DMM-Bildung mit zunehmender Reaktionstemperatur an den Cu/SAPO-5(kalz,akt)-Proben ist vergleichbar mit dem am (16)Cu/Y(kalz,akt)-Katalysator. Die Selektivität für DMC an (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) nimmt von ca. 32,7 % auf 5 % ab, während die Selektivität für DMC an (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) von ca. 38,6 % auf 9,7 % abnimmt.  $S_{DME}$  für (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Probe, im Unterschied zur Probe (16)Cu/Y(kalz,akt), nimmt kontinuierlich von 37 auf 19 % bei steigender Temperatur ab, während  $S_{MF}$  ansteigt. Demzufolge sind Cu-haltige SAPO-5(kalz,akt)-Proben nur gering aktiv für die OCM-Reaktion unter Normaldruck.

Es ist bekannt, dass für eine selektive DMC-Bildung niedrige Temperaturen vorteilhaft sind. Wie ersichtlich ist, sind jedoch die erzielbaren Methanolumsätze bei niedrigen Temperaturen gering und damit die Ausbeute an DMC. Höhere Temperaturen führen zu einer thermischen bzw. hydrolytischen Zersetzung von DMC unter Bildung von DME, CO<sub>2</sub> und Wasser. Bei höheren Temperaturen steigen auch die unselektiven Umsetzungen des Methanols zu MF an. Während am Cu/Y-Katalysator bei Erhöhung der Reaktionstemperatur die DME-Bildung exponentiell anwächst, was auf eine Restitution Brønsted-acider Zentren hinweist, vermutlich durch hydrolytische Entfernung von Cu-Kationen, ist diese Tendenz an den Cu/SAPO-5-Katalysatoren offenbar weniger ausgeprägt. Auch hier lässt sich unter Normaldruck die DME-Bildung nicht ganz vermeiden, doch steigt die DME-Bildung mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht exponentiell an, sondern sinkt an der Probe (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) sogar im gesamten Temperaturbereich ab und ist an der Probe (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) durch einen Wiederanstieg bei Temperaturen um 200 °C gekennzeichnet. Der Anstieg der DME-Bildung an der Probe (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) ist eventuell mit der Restitution Brønsted-acider Zentren durch eine Agglomeration von Cu-Spezies zu erklären. Insgesamt kann jedoch die durch die Kalzinierung und Aktivierung erzielte Umverteilung von Cu-Kationen und deren Fixierung an Brønsted-aciden Zentren der AFI-Struktur als stabil angesehen werden. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Bildung von Wasser durch Oxidation, OCM und durch Dehydratisierung zu DME aufgrund der niedrigen Aktivität der Katalysatoren unter Normaldruck geringer ist, so dass dadurch hervorgerufene Selektivitätsverschiebungen innerhalb der kurzen Laufzeiten der katalytischen Testungen noch nicht sichtbar werden.

Der Druck hat einen großen Einfluss auf die Reaktion. An gleichem Katalysator sind der MeOH-Umsatz und die Selektivitäten für DMC, DMM unter Normaldruck niedriger als unter moderatem Druck, während die Selektivitäten für DME und MF unter Normaldruck höher sind. Die Bildung von DME und MF wurde vom Druck nicht beeinflusst, weil nach der Stöchiometrie der Reaktion (s. 1.2.2, Gl. 2, Gl.3) die Molzahlen der Produkte und Edukte gleich sind.



**Abb. 36** Katalytischer Test der Katalysatoren unter Normaldruck a) (16)Cu/Y(kalz,akt), b) (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) und c) (9,19)Cu/(0,11)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt) im Temperaturbereich von 120 bis 220 °C.

Jedoch ist nach der Stöchiometrie der Reaktion die Bildung von DMC und DMM (s. 1.2.2, Gl. 1, Gl. 4) mit einer Molzahlenverringerung verbunden. Daher verschiebt sich eine Erhöhung des Gesamtdruckes die Reaktion in Richtung der Produktbildung. Deshalb nehmen die Selektivitäten für DMC und DMM unter moderatem Druck zu. Umgekehrt führen die

geringeren Selektivitäten von DMC und DMM unter Normadruck zu einer Begünstigung der DME- und MF-Bildung und damit zu höheren Selektivitäten aufgrund der parallelen Reaktionswege, die alle vom MeOH ausgehen.



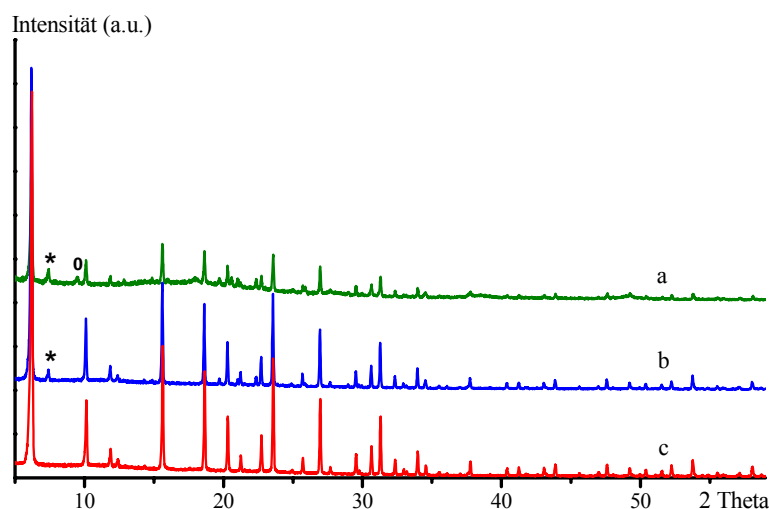
## 6. FAU-Materialien

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der synthetisierten SAPO-37-Materialien beschrieben. Wesentliche Aspekte sind die Entfernung der organischen Templatverbindungen aus der Syntheseform und die Modifizierung durch Cu. Da die templatfreie SAPO-37-Struktur durch Rehydratisierung an Luft ihre Kristallinität einbüßt, wurden neuartige Wege zur Präparation templatfreier, Cu-haltiger SAPO-37-Katalysatoren beschritten und die Möglichkeiten und Grenzen der Strukturstabilisierung untersucht.

### 6.1 Cu-freie SAPO-37

#### 6.1.1 Bestimmung der Kristallisationszeit und Analyse der Struktur durch XRD

Die Synthese der SAPO-37-Proben mit FAU-Struktur wurde nach der in 2.1.2.1 beschriebenen Methode durchgeführt, wobei die Kristallisationszeit von 20 bis 24 h variiert wurde. Nach der Synthese wurde die Struktur von SAPO-37 mittels XRD identifiziert. Die XRD-Ergebnisse sind in Abb.37 dargestellt und zwar für a) das nach 24 Stunden kristallisierte Produkt, b) das nach 23 Stunden kristallisierte Produkt und c) das nach 20 Stunden kristallisierte Produkt. Die Zeichen (\*) und (o) kennzeichnen Fremdphasen, bei denen es sich um AFI- (AlPO-5, SAPO-5) und CHA-Strukturen (AlPO-34, SAPO-34) handelt.



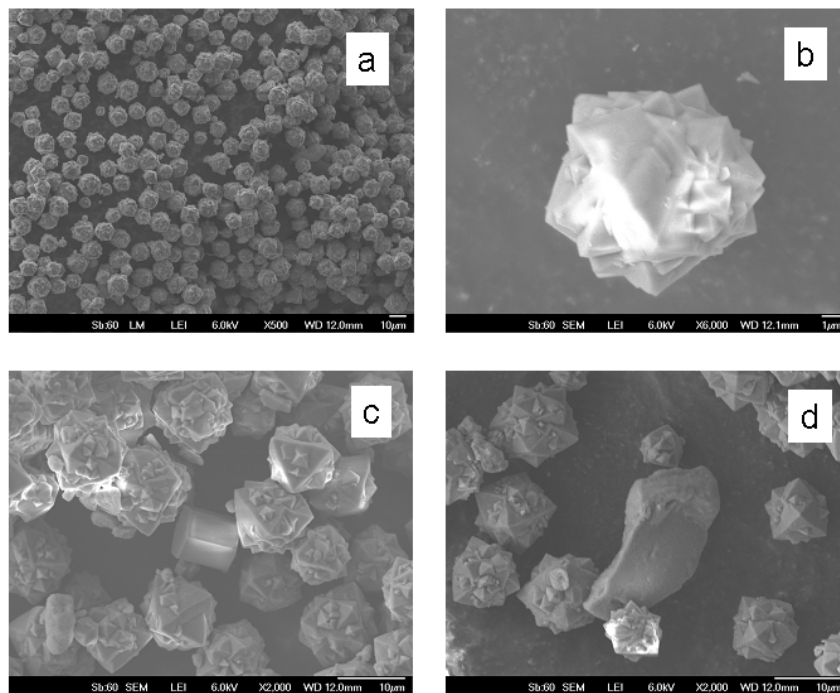
**Abb.37** XRD-Diagramme von (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Produkten. Kristallisationszeit: a) 24 h, b) 23 h und c) 20 h. Die Zeichen (\*) bzw. (o) stehen für die AFI- bzw. CHA-Fremdphasen.

Laut Literatur [61, 99, 100] beträgt die Kristallisationszeit für SAPO-37 üblicherweise 20 bis 24 h. Bei Kristallisationszeiten > 24 h sollte SAPO-5 als konkurrierende Phase entstehen. Die Diffraktogramme in Abb.37 zeigen jedoch, dass eine reine SAPO-37-Phase nur dann entsteht, wenn die Kristallisationszeit 20 h beträgt. Die nach mehr als 23 h kristallisierten Produkte enthalten neben der FAU-Struktur auch AFI- und CHA-Strukturen.

Aus diesem Grund wurde die Kristallisationszeit auf 20 h festgelegt. Nach der Synthese liegt (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> in Form eines weißen Pulvers vor. Die Beugungsreflexe entsprechen der FAU-Struktur, und es werden keine Fremdphasen beobachtet.

### 6.1.2 Morphologie und chemische Zusammensetzung

In Abb. 38 ist die REM-Analyse der Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> dargestellt, wobei a) die Übersicht, b) die Abbildung eines ausgewählten Kristalls, c) die Abbildung eines einzelnen AFI-Kristalls und d) die Abbildung eines amorphen Partikels, das sehr selten in dem Syntheseprodukt zu beobachten war, wiedergibt.



**Abb. 38** REM-Analyse von (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, a) Übersicht, b) Abbildung eines ausgewählten Kristalls, c) Abbildung eines einzelnen AFI-Kristalls und d) Abbildung eines amorphen Partikels.

Die Morphologie der Kristalle ist relativ homogen und weist die Form doppelter, verwachsener Oktaeder auf. Ojo et al. [99] berichteten, dass bei einer Kristallisationszeit von 20 h die Morphologie der Kristalle doppelt oktaedrisch ist, aber bei Verlängerung der Kristallisationszeit auf 24 h eine sekundäre FAU-Nukleation beginnt, die zum Zerfall der doppelt oktaedrischen Kristalle zu einfach oktaedrischen Kristallen führt. In unserer Arbeit wurde beobachtet, dass hexagonale AFI-Kristalle schon entstehen können, wenn die Kristallisationszeit 20 h beträgt.

In Tab. 13 werden das Eduktverhältnis im Synthesegel der Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub> und die mittels ICP-OES, AAS und EDX ermittelten Festkörperzusammensetzungen aufgelistet. Alle diese Ergebnisse zeigen, dass der P-Gehalt im Festkörper geringer ist als der im Gel. In Abb. A8 ist das Ergebnis der EDX-Analyse von SAPO-37 für einen gut ausgebildeten Kristall in Abb. 38b und für die in Abb. 38d gezeigte amorphe Phase dargestellt.

Die ICP-Ergebnisse der (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub>-Probe zeigen, dass die Summe von (P+Si) kleiner ist als der Anteil von Al. Da die ICP-Untersuchung summarische Konzentrationen bestimmt, können die Elementverhältnisse der kristallinen (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub> Phase je nach Anteil und Zusammensetzung der amorphen Phase davon abweichen.

Dies wird durch EDX bestätigt. Laut EDX ist für einen gut ausgebildeten Kristall die Summe von (P+Si) größer als der Anteil von Al. Daraus kann man schlussfolgern, dass Si nicht nur P, sondern auch Al im SAPO-37-Gitter ersetzt hat, was zur Bildung von Si-Inseln im Gitter führt. Eine zusätzliche Möglichkeit besteht darin, dass ein Anteil von Si gleichzeitig Si-Inseln außerhalb des Gitters (Extragitter-Si) bildet.

In einem amorphen Partikel ist das Verhältnis von Al, P und Si verschieden. Aluminium ist in der amorphen Phase angereichert. Die amorphe Phase enthält kein N und sehr geringe Anteile an C, d. h., die amorphe Phase enthält kein Templat.

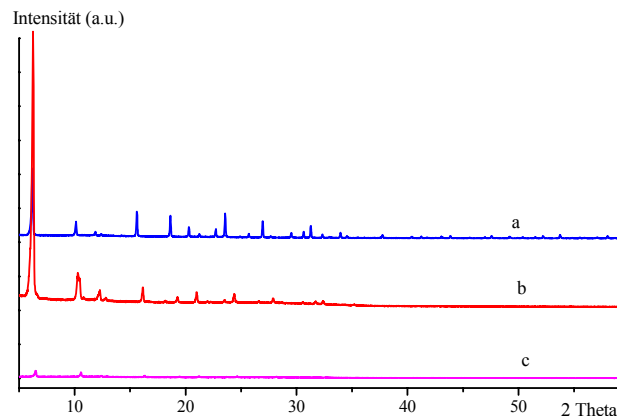
**Tab. 13** Zusammensetzung von SAPO-37 nach ICP-, EDX- und AAS-Ergebnissen.

(0,09)SAPO-37 <sub>TS</sub>	Al	P	Si	C	O	N
Gel-Zusammensetzung	1	1	0,2	-	-	-
Produkt-Zusammensetzung (ICP-OES, AAS)	1	0,76	0,185	-	-	-
Produkt-Zusammensetzung (EDX von einem Kristall)	1	0,78	0,44	2,4	8	1,2
Produkt-Zusammensetzung (EDX von einem amorphen Partikel)	1	0,08	0,15	0,08	4,1	0

### 6.1.3 Entfernung der Templatverbindungen

Bei der Templatentfernung aus dem Molekularsieb mittels einer Kalzinierung als konventionelle Methode müssen mindesten drei inhärente Probleme beachtet werden: (i) das Molekularsieb könnte bei der Temperatur, bei der das organische Templat beseitigt wird, nicht stabil sein, (ii) bei der Kalzinierungstemperatur könnte die Phase des Molekularsiebs in eine andere kristalline Struktur transformiert werden, (iii) das Molekularsieb könnte bei hohen Temperaturen, bei denen das Templat entfernt wird, stabil sein, aber wäre das templatfreie Molekularsieb empfindlich gegen Wasserdampf oder Feuchtigkeit [100, 101]. In diesem Falle wären neue Maßnahmen erforderlich, um das Templat aus dem Molekularsieb zu entfernen.

Bei der Templatentfernung aus SAPO-37 tritt laut Literatur das Problem der Feuchtigkeitsempfindlichkeit auf [62, 102]. Dies konnte durch unsere XRD-Untersuchungen an frischen und in feuchter Luft aufbewahrten (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub>-Proben ebenfalls nachgewiesen werden. Abb. 39 zeigt die XRD-Ergebnisse von (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub> a) in synthetisierter, templathaltiger Form (SF), b) direkt nach der Kalzinierung bei 550° und c) 17 Tage nach der Kalzinierung bei 550 °C und Aufbewahrung an feuchter Luft. Die XRD-Beugungsreflexe vom synthetisierten a) und kalzinierten b) (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub> stimmen sehr gut mit den synthetisierten und dehydratisierten Formen des Zeoliths der FAU-Struktur überein [60]. Die Probe c) zeigt dagegen fast keine Reflexe mehr, was auf eine totale Zerstörung der (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub>-Gitterstruktur durch die Feuchtigkeit in der Luft hinweist.



**Abb. 39** XRD-Diagramme von (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> a) SF, b) direkt nach der Kalzinierung bei 550 °C und c) nach Aufbewahrung in der feuchten Luft für die Dauer von 17 Tagen.

Die Frage ist, wie die Struktur des templatfreien SAPO-37-Materials bei der Rehydratation zerstört wurde. In der SAPO-37-Struktur sind Sodalith-Käfige mit Durchmessern von 6,6 Å (Poreneingangsöffnungen von 2,6 Å) neben den Super-Käfigen mit Durchmessern von 13 Å (Poreneingangsöffnungen von 7,4 Å) vorhanden. Malla et al. [62] berichteten, dass die Template, die für die SAPO-37-Synthese verwendet werden (TMAOH und TPAOH) aufgrund ihrer Größe unterschiedliche Käfige besetzen, und zwar TMA<sup>+</sup> die Sodalith-Käfige und TPA<sup>+</sup> die Super-Käfige. Durch die Behandlung der SAPO-37(SF) mit einer methanolischen HCl-Lösung wird fast alles TPA<sup>+</sup> entfernt, während TMA<sup>+</sup> in den Sodalith-Käfigen nicht beseitigt werden kann. Dies spielt eine wichtige Rolle für die Stabilisierung von SAPO-37 gegen die Degradation durch Wasser.

Buchholz et al. [102] berichteten über die Hydratation-Dehydratation von SAPO-37. Es wurde nachgewiesen, dass bei 25 °C nur die Koordination von H<sub>2</sub>O-Molekülen an Al stattfindet, was zur Hydrolyse von ≡P-O-Al≡ oder zum Bruch dieser Bindung führt. Bei höheren Temperaturen ( $T \geq 80$  °C) verändert sich das Adsorptionsverhalten des Wassers. Es kommt zu einer Hydratation von OH-Brückengruppen (SiOHAl) unter Bildung von SiOH-Gruppen und Oberflächendefekten, aber nicht zur Hydratation der ≡P-O-Al≡-Bindungen.

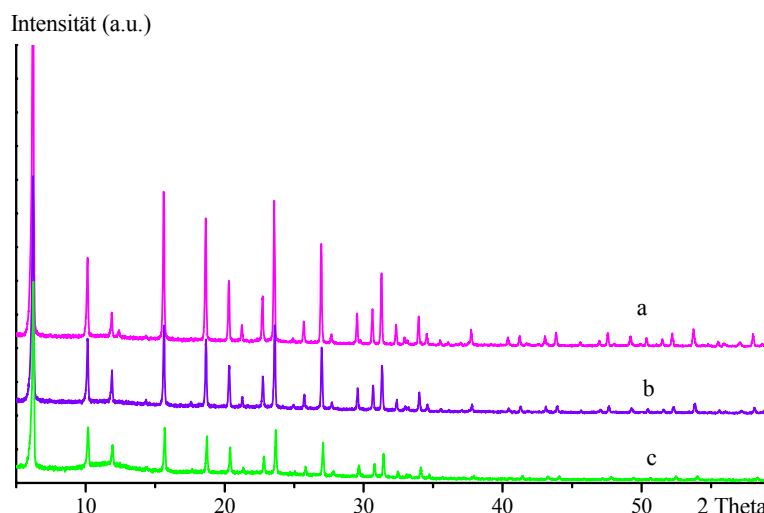
Nach Malla et al. [62] können die Template aus SAPO-37 z. B. durch eine methanolische HCl-Lösung unter Druck im Autoklaven extrahiert werden, ohne die Struktur zu zerstören. Daher wurde diese Methode unter Verwendung von kommerziellen methanolischen HCl-Lösungen in der vorliegenden Arbeit gewählt. Die Behandlungen wurden mit einer 0,5 M bzw. 1 M methanolischen HCl-Lösung untersucht und sind in 2.1.2.1 beschrieben.

Nach der Behandlung wurden die Proben mittels XRD und TG-DSC charakterisiert.

i) XRD der (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe vor und nach der Templatextraktion

In Abb.40 sind die XRD-Diagramme von (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub> dargestellt und zwar für a) die Syntheseform, als (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> gekennzeichnet, b) nach der Extraktion des Templates mit einer 0,5M methanolischen HCl-Lösung, als (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> gekennzeichnet und c) nach der Extraktion des Templates mit einer 1M methanolischer HCl-Lösung, als (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> gekennzeichnet.

Die XRD-Ergebnisse zeigen, dass die FAU-Struktur nach der Behandlung mit methanolischer HCl-Lösung erhalten bleibt. Trotzdem sind die Grundlinien der behandelten Proben höher als die der SF-Proben. Es ist möglich, dass die Kristallinität der behandelten Proben teilweise zerstört wurde, insbesondere, wenn zur Extraktion die höher konzentrierte methanolische HCl-Lösung eingesetzt wird (Abb. 40c).



**Abb.40** XRD-Diagramme von (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub> in a) (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, b) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> und c) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>.

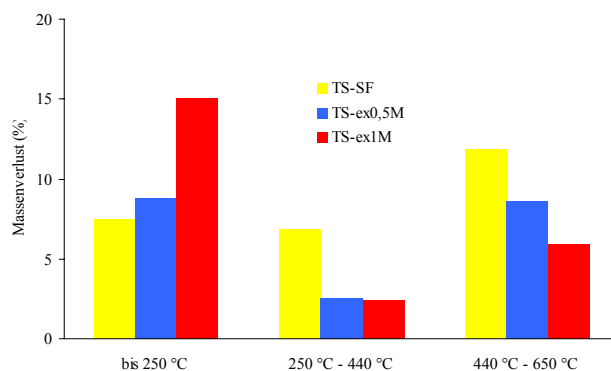
## ii) TG-DTA

Die TG-DTA-Ergebnisse der Proben (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> und (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> zeigen, dass die Massenänderungen der Proben in wenigstens drei Stufen verlaufen. Die erste Stufe, die im Temperaturbereich von  $\leq 250$  °C stattfindet, wird durch die Wasserdesorption verursacht. Die zweite Desorptionsstufe erscheint bei 250-440 °C und die dritte bei 440-650 °C. Laut Literatur kann die zweite Stufe der Entfernung von TPA<sup>+</sup> und TMA<sup>+</sup> aus dem Super-Käfig und die dritte Stufe der Entfernung von TMA<sup>+</sup> aus dem Sodalith-Käfig [62, 99, 100] zugeordnet werden. Der partielle und der summarische Massenverlust dieser Proben während der TG sind in Tab. 14 zusammengestellt. In Abb. A9 sind TG-DTA-Ergebnisse unterschiedlicher SAPO-37-Proben in a) (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, b) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> und c) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> dargestellt.

Die Auswertung der TG-Profile als Massenverlust (in %) in Abhängigkeit von den Temperaturbereichen, in denen die Massenveränderungen festgestellt wurden, ist in Abb. 41 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die adsorbierte Wassermenge im (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub> nach der Behandlung mit der methanolischen HCl-Lösung erhöht hat. Das kann auf einen größeren Anteil an zugänglichem Porenvolumen infolge der Templateextraktion erklärt werden. Wie erwartet, ist die verbliebene Templatmenge in der (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub>-Probe höher als die in der (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe. Jedoch scheint es so, dass die Erhöhung der Salzsäure-Konzentration keinen weiteren Einfluss auf die Templatentfernung aus den Superkäfigen hat,

sondern nur auf die Templatentfernung aus den Sodalith-Käfigen. Aus Tab. 14 und Abb. 41 ist in der Tat abzuleiten, dass bei der Temperaturstufe 250-440 °C die Massenverluste der Proben (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> und (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> vergleichbar sind, während bei der Temperaturstufe 440-650 °C der Massenverlust für (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> deutlich höher als der für (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> ist.



**Abb. 41** Auswertung der TG-Profile als partieller Massenverlust (in %) in Abhängigkeit von den Temperaturbereichen, in denen die Masseveränderungen festgestellt wurden, von (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> (gelb), (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> (blau) und (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> (rot).

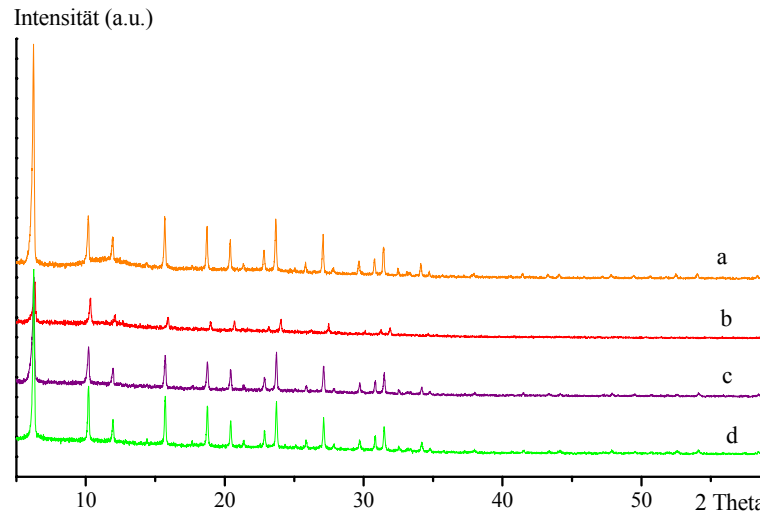
Ob die Behandlung mit methanolischer HCl-Lösung die strukturelle Stabilität vom (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> nach der Rehydratation gewährleisten kann und ob das verbliebene Templat nach dieser Behandlung weiter entfernt werden soll, wurde mittels XRD untersucht.

**Tab. 14** Die Massenverlust (Ma.%) der Proben (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> und (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> bei drei Temperaturstufen, bestimmt mittels TGA-Messungen

Vorbehandlung der Proben	1. Stufe (Ma.%)	2. Stufe (Ma.%)	3. Stufe (Ma.%)	Summarischer Massenverlust (Ma.%)
	<250 °C	250-440 °C	440-650 °C	
(0,09)SAPO-37 <sub>TS-SF</sub>	7,5	6,88	11,86	26,24
(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex0,5M</sub>	8,8	2,5	8,61	19,91
(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub>	15,1	2,4	5,95	23,45

iii) XRD-Untersuchung zur strukturellen Stabilität des (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe bei der Rehydratisierung.

Nach der Behandlung mit 1 M methanolischer HCl-Lösung wurden unterschiedliche Mengen der (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe bei unterschiedlichen Temperaturen (160, 250 und 440 °C) für 4 Stunden kalziniert. Anschließend wurde die Rehydratisierung der Probe durchgeführt, indem eine kleine Menge der kalzinierten Probe bei RT für 24 h in Kontakt mit befeuchteter Luft gehalten wurde. Danach wurde die Struktur der Probe mittels XRD untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 42 dargestellt.



**Abb. 42** XRD-Diagramme der Probe a) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> nach Trocknung bei 80 °C, ohne gezielte Rehydratisierung (Referenz), der rehydratisierten Proben b) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>, kalziniert bei 440 °C, c) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>, kalziniert bei 250 °C und d) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>, kalziniert bei 160 °C.

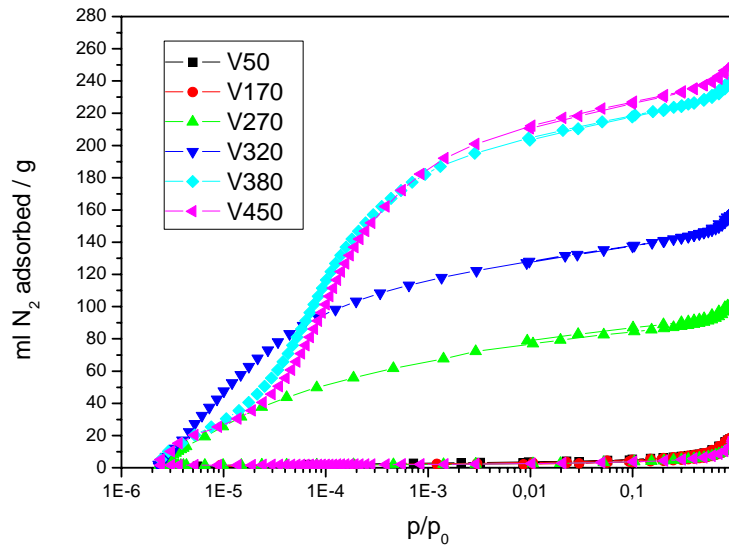
Die in Abb. 42 dargestellten Intensitäten der Beugungsreflexe zeigen, dass die rehydratisierten Proben nach der Kalzinierung bei 250 °C und 440 °C teilweise amorph wurden und die Amorphisierung der bei 440 °C kalzinierten Probe am stärksten ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine weitere partielle Entfernung des Templates bei diesen Temperaturstufen zur partiellen Zerstörung der Struktur führt. Bei 160 °C wurde nach den Ergebnissen der TG-DTA-Untersuchung nur Wasser entfernt. Daher ist die FAU-Struktur der (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe nach der Rehydratisierung stabil geblieben. Damit kann geschlussfolgert werden, dass, zur Stabilisierung der FAU-Struktur, die Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> nicht höher als bis 160 °C behandelt werden sollte, damit das in den Käfigen verbliebene Templat nicht weiter entfernt wird. Dieses Templat spielt laut Literatur [102] gerade die Rolle, die Hydrolyse der  $\equiv\text{P-O-Al}\equiv$  Verbindung zu verhindern.

#### 6.1.4 Stickstoffadsorption

Die Anwendung der BET-Gleichung auf die Auswertung von N<sub>2</sub>-Adsorptionsmessungen mikroporöser Feststoffe ist in strengem Sinn nicht möglich [67, 68], doch werden BET-Oberflächen auch in der Literatur als Parameter der Textur von Molekularsieben herangezogen. Um einen Vergleich mit Literaturdaten zu ermöglichen, wird auf eine differenzierte Auswertung der N<sub>2</sub>-Adsorptionisothermen, wie sie in Abschnitt 3.6 und 4.2 sowie in Literaturangabe [63] vorgenommen wurde, verzichtet, und es werden für die Diskussion Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ) verwendet, die auf einer Standardauswertung auf der Grundlage der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller [66] beruhen.

Die Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> wurde über Nacht (ca. 16 h) bei 50 °C im Ölpumpenvakuum (ca. 0,01 mbar) ausgeheizt. Anschließend erfolgte die Messung der N<sub>2</sub>-Adsorption bei -196 °C. Nach Abschluss der ersten Messung wurde die Probe erneut bei höheren Temperaturen (im Bereich 170-450 °C) ausgeheizt und dann die N<sub>2</sub>-Adsorption erneut gemessen. Die N<sub>2</sub>-

Adsorptions-Isothermen der (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe nach stufenweiser Aufheizung von 50 °C auf 450 °C sind in Abb. 43 dargestellt.



**Abb. 43** N<sub>2</sub>-Adsorptions-Isothermen der (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe nach stufenweiser Aufheizung von 50 °C auf 450 °C.

Die detaillierten Bedingungen der Messungen und die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 15 gezeigt.

**Tab. 15** Ergebnisse der N<sub>2</sub>-Adsorption der Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> bei unterschiedlichen Temperaturstufen

T (°C)	Zeit (h)	Massenverlust (Ma.%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mikro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mikro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Bemerkung
50	16	5,6	22,0		0,028	Wasserdesorption
170	16	0,47	22,1		0,029	
270	16	0,47	333,5	310,3	0,125	Templat-Sublimation
320	16	6,1	554,8	531,0	0,211	Templat-Zersetzung
380	16	6,57	891,0	863,6	0,335	Templat-Zersetzung
450	16	2,3	924,0	896,0	0,349	Templat-Zersetzung

Es ist zu beobachten, dass mit der Temperaturerhöhung von 170 auf 270 °C eine sprunghafte Zunahme der spezifischen Oberfläche (S<sub>BET</sub>) stattgefunden hat, obwohl dabei praktisch keine Massenveränderung auftritt. Die Zunahme der BET-Oberfläche hängt offensichtlich damit zusammen, dass ein Teil des Porensystems zugänglich geworden ist. Dass dabei kein Massenverlust zu beobachten ist, kann damit erklärt werden, dass ein Teil des Templats unzersetzt aus dem Porensystem desorbiert und sich am Übergang zum kälteren Teil des Messröhrchens wieder abgeschieden hat. Es findet somit nur eine Umverteilung des Templats durch seine Sublimation statt, die aber nicht zu einer Massenveränderung führt (Die Massedifferenz wurde durch Wägung des gesamten Messröhrchens vor und nach der Behandlung bestimmt). Erst bei höheren Temperaturen wird das Templat zersetzt.



Die dem Massenverlust im Temperaturbereich 170-450 °C entsprechende Templatmenge betrug ca. 15,44 Ma.%, während die summarische Templatmenge in der Struktur ca. 18,74 Ma.% (vergl. Tab. 14) betrug. Dies deutet darauf hin, dass ein Restteil von ca. 3,3 Ma.% Templat nach der Aufheizung bis 450 °C im Vakuum noch im Festkörper verblieben ist. Trotzdem ist dieser Rest des Templats nicht groß genug, um die Hydratisierung von  $\equiv\text{P-O-Al}\equiv$  Bindungen zu verhindern. Die XRD-Ergebnisse der oben untersuchten Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> nach 1 Woche zeigen, dass die Struktur der Probe nach dieser Zeit amorphisiert war (Abb. A10).

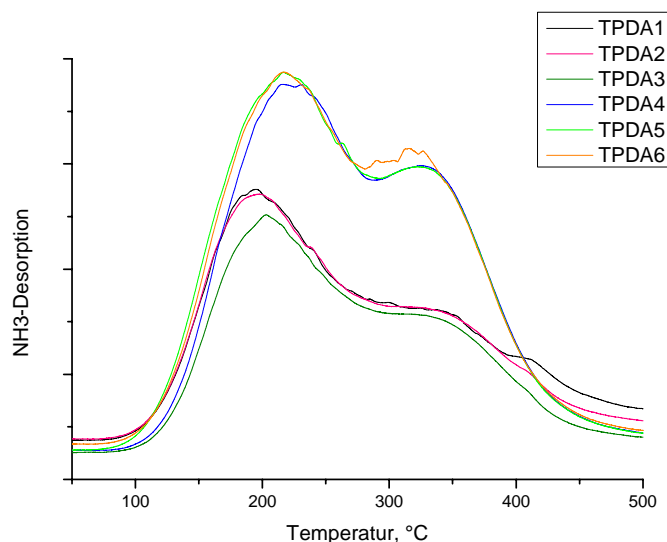
Die N<sub>2</sub>-Adsorption an der Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> wurde unter gleichen Bedingungen nur bei 50 °C durchgeführt. Der Massenverlust betrug 23,1 %, und die Oberfläche ergab einen Wert von 568 m<sup>2</sup>/g. Anders als die nicht extrahierte Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, bei der es keine Mikroporen-Oberfläche gab, hat die Oberfläche der (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe einen Wert von 489 m<sup>2</sup>/g. Das bestätigt die Entfernung des Templats aus den Mikroporen durch Extraktion.

#### 6.1.5 Bestimmung der Acidität durch TPDA

Die Acidität der Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> wurde durch TPDA ermittelt. Wegen der Besonderheit von SAPO-37 hinsichtlich seiner Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit wurde eine spezielle TPDA-Prozedur entwickelt, die die Messung der Acidität von SAPO-37 parallel mit der Beseitigung von verbliebenem Templat ermöglicht. Nach der Behandlung mit einer 1 M methanolischen HCl-Lösung wurde die Probe an Luft bei 160 °C für 4 h getrocknet und dann in den Reaktor der TPDA-Apparatur eingebracht. Die Prozedur besteht im Detail aus folgenden Schritten:

- 1) Im Reaktor wurde die Probe erneut in einem He Strom (50 ml min<sup>-1</sup>) von RT bis 160 °C aufgeheizt und für eine weitere halbe Stunde gehalten, um mögliche Spuren von Wasser zu entfernen.
- 2) Nachdem die Probe von 160 bis 100 °C im He-Strom (50 ml min<sup>-1</sup>) abgekühlt wurde, wurde ein wie in 2.2.9 beschriebenes TPDA-Experiment bis 400 °C durchgeführt. Die Proben-Temperatur wurde danach von 400 °C auf 100 °C im He-Strom (50 ml min<sup>-1</sup>) abgekühlt. Der Schritt 2 wurde 3 Mal nacheinander wiederholt und als TPDA1, TPDA2 und TPDA3 gekennzeichnet.
- 3) Nach der TPDA3 wurde die Probe bis 550 °C aufgeheizt und bei 550 °C für eine halbe Stunde gehalten. Damit sollte laut der TGA-Untersuchung der Rest vom Templat entfernt werden.
- 4) Nachdem die Probe von 550 °C bis 100 °C im He-Strom (50 ml min<sup>-1</sup>) abgekühlt wurde, wurde die TPDA erneut, jetzt aber bis 550°C durchgeführt. Der Schritt 4 wurde ebenfalls 3 Mal nacheinander wiederholt und als TPDA4, TPDA5 und TPDA6 gekennzeichnet.

Die entsprechenden TPDA-Profile sind in Abb. 44 dargestellt und die Konzentration der aciden Zentren (mmol/g) wurden in der Tab. 16 zusammengefasst.



**Abb. 44** TPDA-Profile der bei 160 °C kalzinierten (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe nach unterschiedlichen in situ-Vorbehandlungen.

Die TPDA-Profile (Abb. 44) zeigen Desorptionspeaks sowohl im TT-Bereich (180-220 °C) als auch im HT-Bereich (320-340 °C), die schwach aciden Zentren bzw. stark aciden Zentren zugeordnet werden können [90, 91]. Darüber hinaus belegen die TPDA-Profile, dass die Behandlung bei 550 °C die stark aciden Zentren mit  $T_{\max}$  im Bereich von 320-340 °C zusätzlich freigesetzt hat.

**Tab. 16** Quantitative TPDA-Ergebnisse für die bei 160 °C kalzinierte (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe nach unterschiedlichen in situ-Vorbehandlungen

	TPDA1	TPDA2	TPDA3	TPDA4	TPDA5	TPDA6
Summäre Acidität, (mmol/g)	1,51	1,45	1,45	2,51	2,53	2,59
HT-Peak (Fitting)		0,76			1,00	

Abb. 44 und Tab. 16 belegen, dass TPDA1 bis TPDA3 fast gleiche Profile ergeben und die summarischen Aciditäten 1,45 mmol/g betragen. Die nach einer Behandlung der Probe bei 550 °C durchgeführten TPDA4 bis TPDA6 zeigen sowohl eine erhebliche Änderung in den TPDA-Profilen als auch eine Erhöhung der summarischen Acidität auf mehr als 2,5 mmol/g. Die gute Reproduzierbarkeit der TPDA1 bis TPDA3 und TPDA4 bis TPDA6 weist darauf hin, dass die SAPO-37-Struktur während der Messungen stabil bleibt und dass es keine Verfälschung der TPDA-Messung durch eine mögliche zusätzliche Templatentfernung gibt. Das für TPDA2 und TPDA5 durchgeführte Peak-Überlagerung nach der Gauss-Methode (Abb. A11, Abb. A12) verdeutlicht die Wirkung der Vorbehandlung. Die quantitativen Ergebnisse des Peak-Überlagerung, ebenfalls in Tab. 16 dargestellt, zeigen in der Tat eine Erhöhung der Konzentration der stark aciden Zentren nach der Behandlung bei 550 °C von 0,76 auf 1,00 mmol/g.

## 6.2 Cu-haltige SAPO-37-Proben

Die Probe (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> wurde durch Festkörper-Ionenaustausch (s. 2.1.2.2) in zwei Chargen präpariert. Anschließend wurden die Kalzinierung bei 550 °C im Luft-Strom und die Aktivierung bei 650 °C im Ar-Strom durchgeführt. Die Produktfarbe vor der Kalzinierung ist hell-violett und wechselt zu grau nach der Aktivierung. Zum Vergleich wurde eine (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe, bei der der Träger (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> nicht mit 1 M methanolischer HCl-Lösung behandelt wurde, nach der Vorschrift in Kap. 2.1.2.2 präpariert. Die Kalzinierungszeit für die (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe war länger als die für (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Probe, weil das Templat nicht vorab aus der (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe extrahiert wurde. Der Cu-Gehalt wurde für die Synthese aller Proben auf 13,84 Ma.% eingestellt. Die Produkte wurden mittels AAS, XRD, N<sub>2</sub>-Adsorption und TPR charakterisiert.

### 6.2.1 Chemische Zusammensetzung

Der Cu-Gehalt der kalzinierten Proben (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> und (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> wurde mit Hilfe der AAS gemessen. Die Cl<sup>-</sup>-Ionenkonzentration wurde durch potentiometrische Titration bestimmt. C, H und N wurden durch CHN-Analyse gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 17 dargestellt.

Der Cu-Gehalt beider Chargen der Probe (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> ist ähnlich und betrug 11,1 Ma.% bzw. 11,5 Ma.%. Der Cu-Gehalt der Probe (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> betrug dagegen nur 6,8 Ma.%, obwohl die für die Synthese verwendete Menge an Cu(acac)<sub>2</sub> bei allen drei Proben gleich war.

**Tab. 17** Ergebnisse der Elementanalyse der kalzinierten (x)Cu-(0,09)SAPO-37 Proben (Ma.%)

Probe	Cu	Cl <sup>-</sup>	C	N	H
(x)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub>	11,1	0	0,05	0,12	0,34
(x)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub>	11,5	0	-	-	-
(x)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-SF</sub>	6,8	Nicht gemessen	0,00	0,00	0,14

Das weist darauf hin, dass sich für die Cu-SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Synthese (mit SSIE) nur ca. die Hälfte des angebotenen Cu (berechnet) im Festkörper wiederfindet. Da HCl bei der Templatextraktion der Probe (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> angewendet wurde, wurde in diesem Fall eine AAS-Messung von Chlorid durchgeführt. Das Ergebnis zeigt, dass Chlorid nicht im Katalysator vorhanden ist. Die weiteren Werte für C, H und N der Proben zeigen, dass nur noch geringe Mengen an Templat in der kalzinierten Probe (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> verblieben, während bei der kalzinierten Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe kein Templat mehr vorhanden ist, wahrscheinlich aufgrund der langen Kalzinierungszeit. In der kalzinierten Probe (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> wird ein C : N Molverhältnis von ca. 1 : 2 gefunden. In den Templaten liegt diese Verhältnis aber weit auf der Seite des Kohlenstoffs: TMAOH ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH) oder TPAOH ((C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NOH) erreichen jeweils 4 : 1 oder 12 : 1. Demzufolge kann abgeleitet werden, dass bei der Entfernung des verbliebenen Templats die Methyl- und

Propylgruppen zuerst entfernt werden. Der Stickstoffanteil ist wahrscheinlich wegen der Wechselwirkung mit dem Gitter stabiler. Die Wechselwirkung zwischen TPA und  $\text{AlO}_4$ -Tetrahedra wurde ebenfalls von Briend et al. [103] vorgeschlagen.

Den Ergebnissen der Elementanalyse entsprechend werden die Proben als  $(11,1)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ ,  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ ,  $(6,8)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}$  bezeichnet.

### 6.2.2 Stickstoffadsorption

Die oben erwähnte Materialien wurden nach der Kalzinierung und Aktivierung als Proben  $(11,1)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$ ,  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$  und  $(6,8)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS}}(\text{kalz,akt})$  bezeichnet. Darüber hinaus wurden die Probe  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$  nach dem katalytischem Test in der OCM-Reaktion als  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt,test})$  bezeichnet. Diese Proben wurden durch  $\text{N}_2$ -Adsorption vermessen. Die Ergebnisse wurden mit dem von  $(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}$  verglichen und die Veränderungen nach der Katalyse werden unten diskutiert.

Die Probenvorbereitung erfolgte wie oben beschrieben. Die berechneten Werte der Oberflächen und Porenvolumina sind in Tab. 18 zusammengefasst.

Die Gesamt-Oberfläche der  $(x)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$ -Proben betrug 669 und 658  $\text{m}^2/\text{g}$ , der Anteil der Mikroporen-Oberfläche ergab die Werte von 559 und 569  $\text{m}^2/\text{g}$ , während die Gesamt-Oberfläche von  $(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}$  nach der thermischen in situ-Entfernung des Templates (vergl. Tab. 15) 924  $\text{m}^2/\text{g}$  betrug, mit einer Mikroporen-Oberfläche von 896  $\text{m}^2/\text{g}$ . Das Mikroporen-Volumen der  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$ -Probe betrug ca. 0,22  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Dieser Wert für  $(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}$  betrug 0,35  $\text{cm}^3/\text{g}$  nach der thermischen in situ-Entfernung des Templates (vergl. Tab. 15). Das heißt, dass nach Behandlung durch eine methanolische HCl-Lösung und der Cu-Aufbringung sowohl die Gesamt-Oberfläche als auch die Mikroporen-Oberfläche ( $S_{\text{mikro}}$ ) und das Mikroporen-Volumen ( $V_{\text{mikro}}$ ) abgesunken sind, wobei die Abnahme der  $S_{\text{mikro}}$  und  $V_{\text{mikro}}$  mit ca. 37-38 % größer ist als die der Gesamt-Oberfläche (ca. 28 %). Die möglichen Gründe für die Abnahme der Oberfläche durch die Cu-Aufbringung können darin bestehen, dass Cu-Spezies die Poren blockiert haben und/oder ein Teil der Kristalle nach der Kalzinierung und Aktivierung amorphisiert wurden. Da nur geringe Mengen an Kohlenstoff in den kalzinierten Proben  $(x)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$  verblieben (Tab. 17), kann dieser nicht die starke Abnahme der Oberflächen verursachen. Nach dem katalytischen Test wird die Oberfläche der  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt,test})$ -Probe um ca. 90  $\text{m}^2/\text{g}$  und das  $V_{\text{mikro}}$  um 0,04  $\text{cm}^3/\text{g}$  weiter verringert. Es ist möglich, dass das im katalytischen Test gebildete Wasser die Struktur der Katalysatoren beeinflusst und einen weiteren Verlust von Oberfläche und  $V_{\text{mikro}}$  verursacht.

Bei der  $(6,8)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}(\text{kalz,akt})$ -Probe nehmen die Oberfläche und das  $V_{\text{mikro}}$  leicht, ca. 8-9 %, im Vergleich zu der  $(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}$ -Probe (vergl. Tab. 15) ab. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Templatentfernung durch Extraktion und der höhere Cu-Gehalt Hauptursachen für die starke Abnahme von Oberfläche und  $V_{\text{mikro}}$  sind.

**Tab. 18** Oberflächen und Porenvolumen der Katalysatoren

Probe	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{mikro}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mikro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
(11,1)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub> (kalz,akt)	669	559	-
(11,5)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub> (kalz,akt)	658	569	0,22
(11,5)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub> (kalz,akt,test)	568	485	0,18
(6,8)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-SF</sub> (kalz,akt)	840	821	0,32

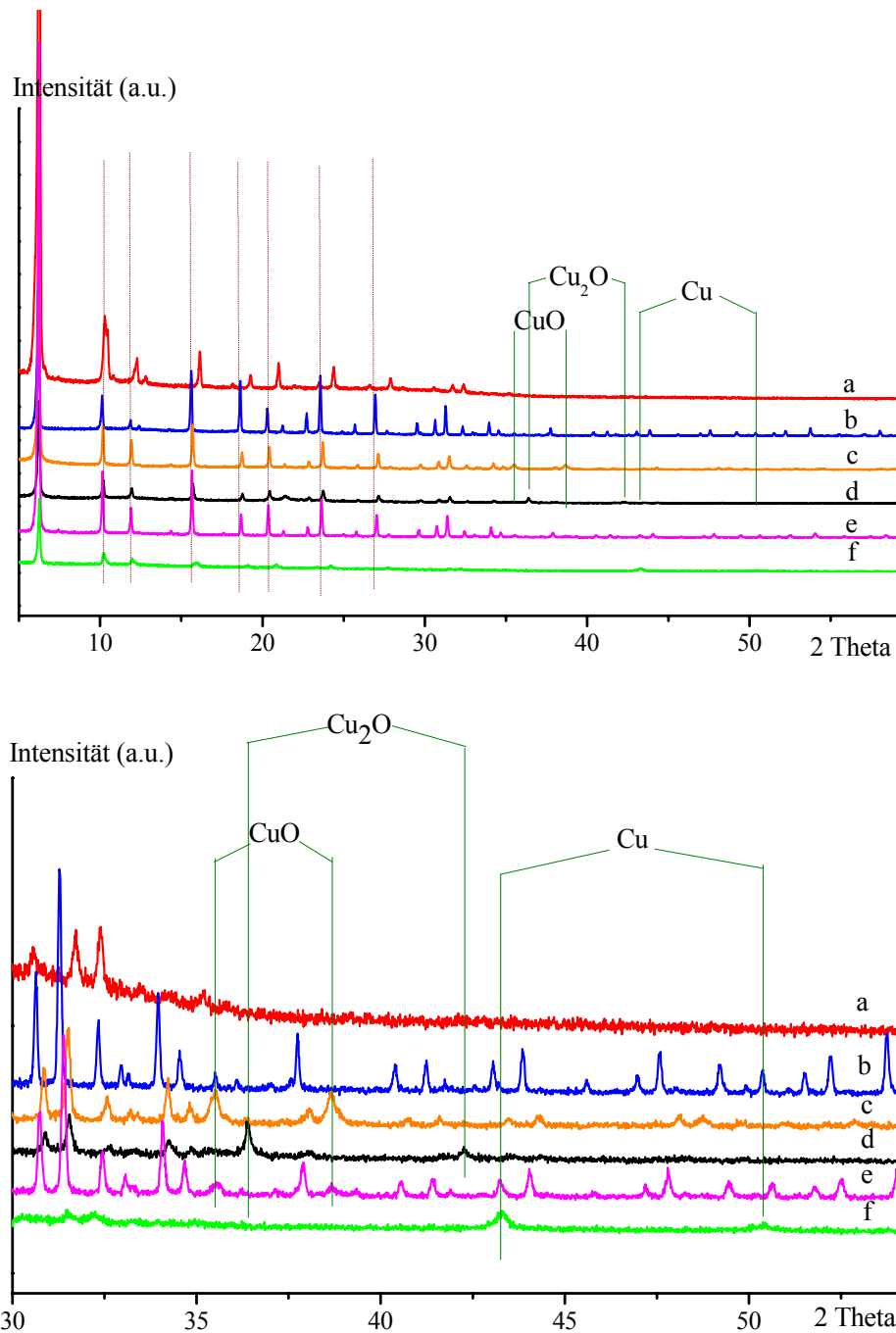
### 6.2.3 XRD-Untersuchungen

Die XRD-Diagramme der Cu-haltigen SAPO-37- und Cu-freien SAPO-37-Proben, die als Referenz dienen, sind in Abb. 45 dargestellt, und zwar für a) (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz), b) (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, c) (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt), d) (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt,test), e) (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt) sowie f) (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt,red). Die Proben nach der Reduktion (TPR) und Katalyse werden an dieser Stelle diskutiert, um die Veränderungen durch die TPR und Katalyse im Zusammenhang darstellen zu können.

Die Ergebnisse in Abb. 45 zeigen, dass die Beugungsreflexe der (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz)-Probe (a) im Vergleich mit denen der (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>-Probe (b) verschoben sind. Währenddessen sind die Beugungsreflexe bei den anderen Proben nicht verschoben, obwohl Templat nach der Kalzinierung und Aktivierung entfernt wurde. Das AAS-Ergebnis zeigt, dass nur noch ca. 0,2 Ma.% C und N in diesen Proben vorhanden sind.

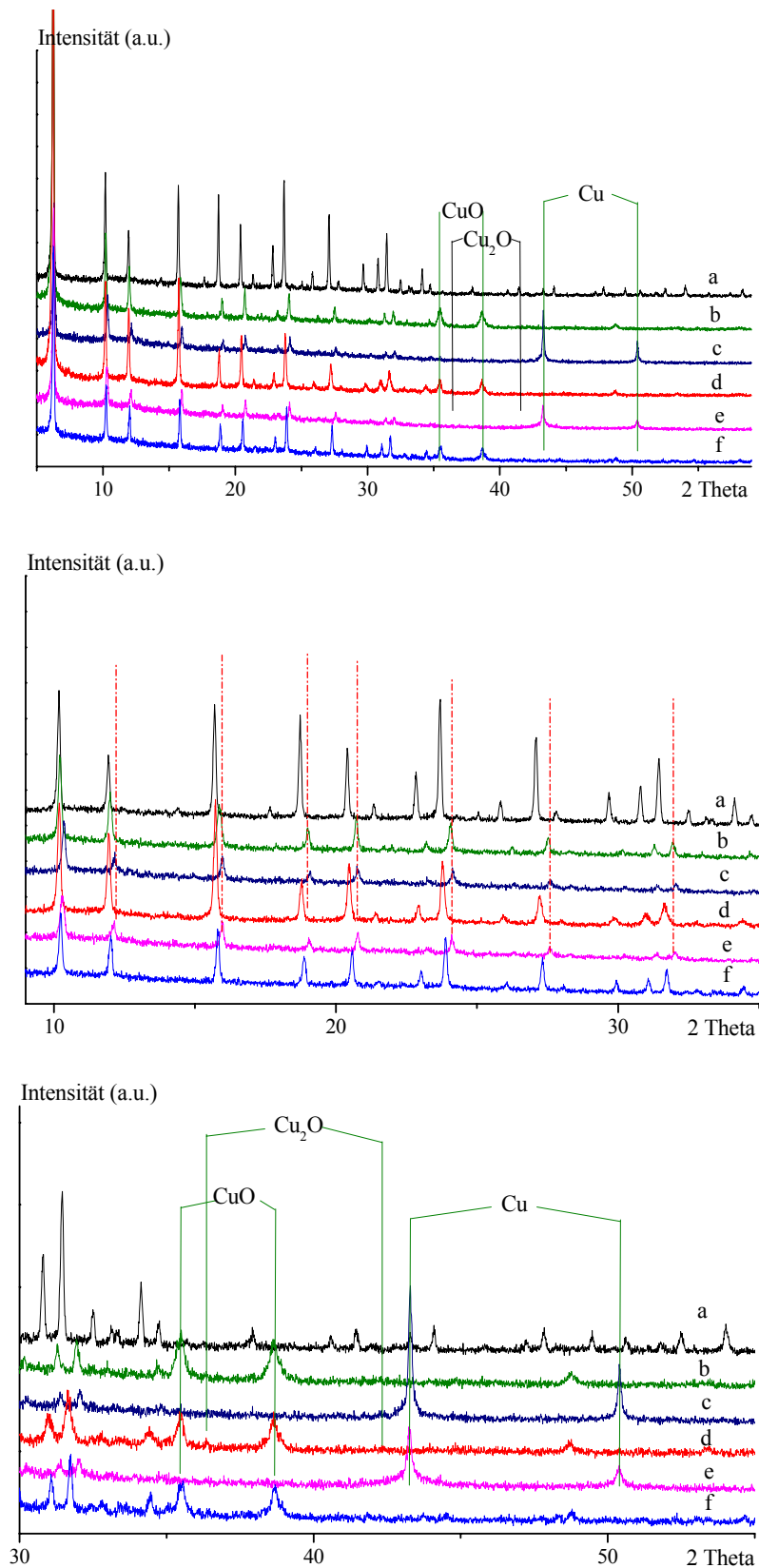
Nach der Kalzinierung (bei 550 °C, im Luft-Strom) und Aktivierung (bei 650 °C, im Argon-Strom) der Probe (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> lassen sich die Beugungsreflexe von CuO beobachten (Abb. 45c). Währenddessen sind die Beugungsreflexe von Cu<sub>2</sub>O erst nach der Reaktion nachweisbar. Es ist zu berücksichtigen, dass die Probe wiederholt in situ aktiviert und katalytisch getestet wurde. Das zeigt, dass die in situ-Aktivierung in der Strömungs-Apparatur zu einer stärkeren Autoreduktion von Cu<sup>2+</sup> zu Cu<sup>+</sup> geführt hat als die ex situ-Aktivierung.

Die FAU-Struktur der Proben (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> und (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> wurde nach der Kalzinierung und Aktivierung (c) und (f) und nach der Reaktion (d) bewahrt. Trotzdem ist die Struktur der Probe (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt,red) nach der Reduktion in H<sub>2</sub> teilweise zerstört und metallisches Cu entsteht (Abb. 45f).



**Abb. 45** (Oben): XRD-Diagramme der Proben: a) (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz), b) (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, c) (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt), d) (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt,test), e) (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt) sowie f) (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt,red). (Unten): Vergrößerung im Winkelbereich von 30 bis 59 °.

Das XRD-Diagramm der Probe (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt,test) nach der Reaktion (Abb. 45d) zeigt noch die FAU-Struktur, obwohl die Grundlinie hoch und der Beugungsreflex bei 2Theta = 21,43° verbreitert sind. Ein möglicher Grund dafür ist, dass Kristobalite entstehen oder Si aus dem Gitter ausgebaut wird.



**Abb. 46** (Oben): XRD-Diagramme der Proben a) Träger (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>, b) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz), c) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,red), d) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt), e) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt,red), f) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt,test). (Mitte): Vergrößerung von 7 bis 35°. (Unten): Vergrößerung von 30 bis 55 °C.

Die XRD-Diagramme der Proben (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> und (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> sind als Referenz in Abb. 46, oben, dargestellt, und zwar für a) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>, b) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> direkt nach der Kalzinierung, c) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> nach Kalzinierung und anschließender TPR und s-TPR, d) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> nach Kalzinierung und Aktivierung, e) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> nach Kalzinierung und Aktivierung sowie anschließender TPR und s-TPR, f) (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> nach der Kalzinierung und Aktivierung sowie anschließendem katalytischen Test. Im mittleren und unteren Teil der Abb. 46 sind Ausschnitte im Winkelbereich von 9 bis 35 ° und von 30 bis 59 ° dargestellt.

Abb. 46 zeigt, dass die Beugungsreflexe der Proben (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz) (c) und (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt) (e) nach der Reduktion mit H<sub>2</sub> (TPR) noch verbleiben. Ähnlich wie die XRD-Diagrammen in Abb. 45 sind die Beugungsreflexe der reduzierten Proben im Winkelbereich kleiner als 25° verschoben. Zusätzlich sind die Beugungsreflexe der kalzinierten Proben ebenfalls verschoben. Es ist interessant, dass die Beugungsreflexe dieser kalzinierten Proben nach einer weiteren Aktivierung (Abb. 46d) oder nach der Aktivierung und dem anschließenden katalytischen Test unter moderatem Druck nicht mehr verschoben sind. Davon kann abgeleitet werden, dass die Behandlungen wie Kalzinierung, Aktivierung und Reduktion die Gitterparameter der FAU-Struktur verändern. Darüber hinaus kann beobachtet werden, dass die Grundlinien in den Beugungsdiagrammen der vorbehandelten Cu-haltigen (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>-Proben höher als die des Trägers (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> sind. Dies zeigt, dass die Kristallinität der Proben sich durch die Vorbehandlungen verringert.

Das Entstehen von Beugungsreflexen von metallischem Cu nach der TPR (c) und (e) ist erwartungsgemäß. Nicht nur nach der Kalzinierung, sondern auch nach der Aktivierung sowie nach dem katalytischen Test kann das Vorliegen von kristallinem CuO deutlich beobachtet werden. Dies kann dadurch verursacht werden, dass durch die thermische Beanspruchung während der Aktivierung keine oder nur geringe Mengen von Cu<sup>2+</sup> zu Cu<sup>+</sup> autoreduziert werden, aber Cu<sup>2+</sup> zu CuO agglomeriert. Bei diesen geringen Mengen ist Cu<sup>+</sup> mittels XRD nicht detektierbar.

#### 6.2.4 TPR-Untersuchungen

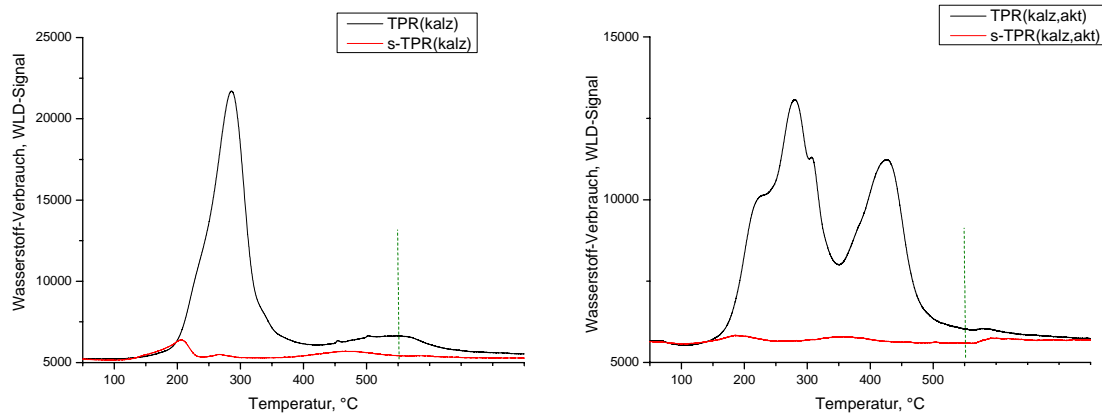
Die Proben (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz) und (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt) wurden mittels TPR und s-TPR untersucht (s. 2). Dabei wurde jeweils nur ein Zyklus (TPR, s-TPR) durchgeführt.

TPR- und s-TPR-Profile der Proben (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz) und (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt) sind in Abb. 47 dargestellt.

Die TPR- und s-TPR-Profil der Probe (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz) zeigt einen großen Peak bei 286 °C und einen kleinen bei ca. 540 °C. Der Wasserstoffverbrauch betrug 1,346 mmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub> und entsprach damit einer Änderung des Oxidationszustandes (n-m) = 1,49, was auf die Bildung von Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> nach der Reduktion hindeutet. Demzufolge kann man



ableiten, dass Cu-Spezies nach der Kalzinierung der  $(x)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ -Proben in Form von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$  vorliegen. s-TPR zeigt einen Peak bei ca. 205 °C und zwei weitere kleine Peaks bei 272 und 472 °C, die einem summarischen  $\text{H}_2$ -Verbrauch von 0,11 mmol  $\text{H}_2/\text{g}$  entsprechen. Dies stimmt mit den XRD-Ergebnissen der reduzierten Proben überein. Die durch s-TPR detektierte  $\text{Cu}^0$ -Menge ist gering. Das hängt damit zusammen, dass  $\text{Cu}^0$  sich in großen Agglomeraten befindet.



**Abb. 47** TPR- und s-TPR-Profile der Probe  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$  (kalz) und  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ (kalz,akt).

Im Unterschied zur Probe  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ (kalz) besteht das TPR-Profil der Probe  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ (kalz,akt) aus mindestens zwei Peaks bei ca. 280 und 430 °C. Das Vorhandensein von mehreren Peaks im TPR-Profil weist darauf hin, dass die Reduktion von Cu in der kalzinierten und aktivierten Probe (kalz,akt) ein mehrstufiger Prozess ist, d.h., die Aktivierung erzeugt mehrere unterschiedliche Cu-Spezies.

Der Wasserstoffverbrauch betrug 1,335 mmol  $\text{H}_2/\text{g}$  und entsprach damit einer Änderung des Oxidationszustandes  $(n-m) = 1,47$ , was als analog zu den kalzinierten Proben betrachtet werden kann. D.h., Cu-Spezies in den kalzinierten und anschließend aktivierten Proben liegen somit in Form von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ -Spezies vor. Das s-TPR-Profil zeigt nur schwer erkennbare Peaks mit einem geringen  $\text{H}_2$ -Verbrauch von 0,03 mmol  $\text{H}_2/\text{g}$ . Wie oben diskutiert wurde, befindet sich  $\text{Cu}^0$  nach der Reduktion in einem agglomerierten Zustand mit geringerer Dispersität. Die Änderungen des Oxidationszustandes  $(n-m)$  der Probe  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ (kalz) ist nur geringfügig größer als die der Probe  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}$ (kalz,akt).



## 7. OCM-Reaktion an Cu-haltigen SAPO-37-Katalysatoren

Die Cu-haltigen SAPO-37-Proben ((11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>, (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> sowie (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, kalziniert oder kalziniert und anschließend aktiviert) wurden ebenfalls als Katalysatoren für die OCM-Reaktion eingesetzt. Die Reaktion wurde sowohl unter moderatem Druck (3,0 bar) als auch unter normalen Druck durchgeführt.

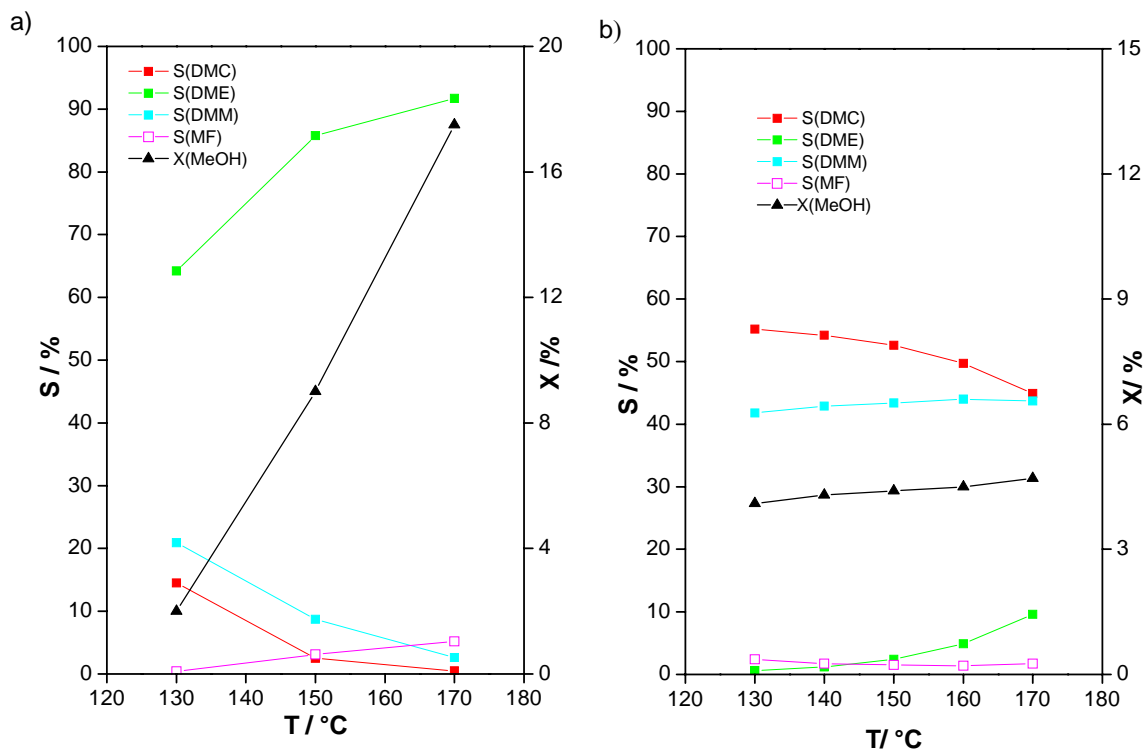
Zum Vergleich wurde die vorhandene Probe (16)Cu/Y, die nach Richter et al. [36] synthetisiert worden war, als Referenzprobe bei Normaldruck verwendet.

### 7.1 OCM-Reaktion unter moderatem Druck

Für die katalytischen Untersuchungen unter moderatem Druck wurden die Katalysatoren (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz)</sub> und (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt)</sub> ausgewählt, um den Einfluss der Aktivierung zu untersuchen. In Abb. 48 sind die Selektivitäten und der MeOH-Umsatz an der (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz)</sub>- und (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt)</sub>-Probe im Temperaturbereich von 130-170 °C dargestellt.

Die Test-Ergebnisse des (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz)</sub>-Katalysators in Abb. 48 a) zeigen, dass die DME-Bildung überwiegt.  $S_{DME}$  steigt von ca. 64,2 % auf ca. 92 % im Temperaturbereich von 130-170 °C an. Bei 130 °C erreichen  $S_{DMC}$  und  $S_{DMM}$  nur ca. 14,5 bzw. 20,9 %. Dies zeigt, dass zahlreiche acide Zentren noch zugänglich sind, obwohl der Cu-Gehalt 11,5 Ma.% beträgt und damit zur Neutralisation der Acidität durch Fixierung von Cu-Ionen ausreichend wäre, d.h., Cu wurde nicht dispers auf der Oberfläche verteilt. Bis zu einer Temperatur von 170 °C ist  $S_{MF}$  noch gering und beträgt nur ca. 5,2 %, während  $S_{DMM}$  geringer wird. Die Bildung von MF ist bei höherer Temperatur bevorzugt, wenn Cu mit hohem Gehalt, aber in geringer Dispersität vorliegt.

Die katalytischen Test-Ergebnisse des (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt)</sub>-Katalysators in Abb. 48b zeigen, dass DMC das überwiegende Produkt ist.  $S_{DMC}$  nimmt von 55 auf 45 % ab, wenn die Temperatur von 130 auf 170 °C steigt. Im Temperaturbereich von 130-140 °C ist die DME-Bildung gering und liegt bei nur ca. 0,6 %. Dies zeigt, dass die überwiegende Zahl der aciden Zentren, die beim kalzinierten Katalysator noch zugänglich waren, nach der Aktivierung blockiert sind. DME kann nicht nur durch Dehydratisierung von MeOH sondern auch durch Hydrolyse von DMC gebildet werden. Die Hydrolyse von DMC kann auch die Ursache dafür sein, dass  $S_{DMC}$  bei Erhöhung der Temperatur von 150 auf 170 °C abnimmt und sich dadurch  $S_{DME}$  erhöht. Bei diesen Bedingungen sollte die oxidative Zersetzung von DMC (unter Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) nur eine untergeordnete Rolle spielen bzw. nicht stattfinden [35]. Die geringere  $S_{MF}$  im Vergleich mit der des (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz)</sub>-Katalysators kann in diesem Fall durch die bessere Verteilung von Cu verursacht werden. Im Temperaturbereich von 130-170 °C ist die Veränderung des MeOH-Umsatzes sowie DMM- und MF-Selektivität für den (11,5)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt)</sub>-Katalysator nicht signifikant.

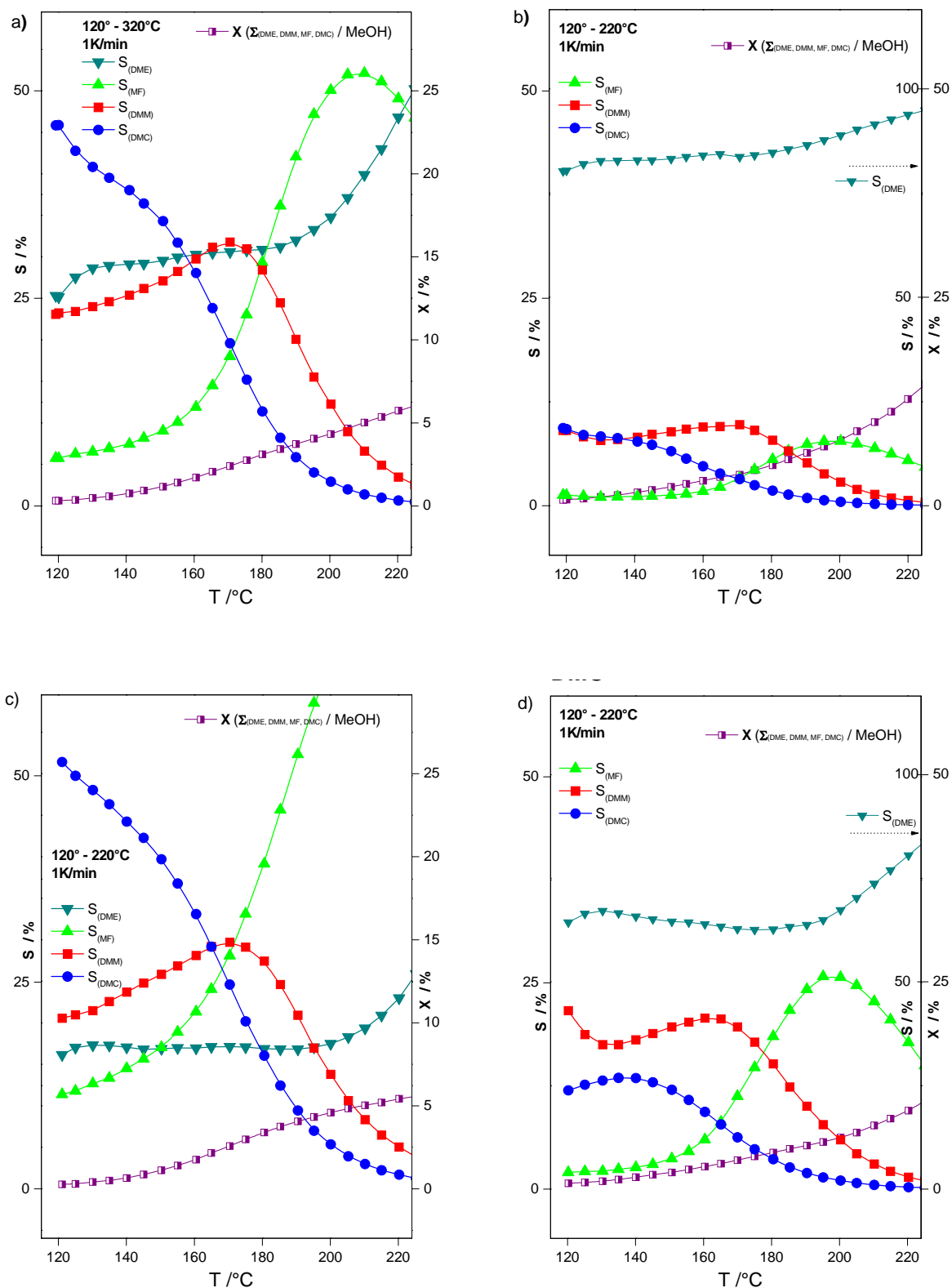


**Abb. 48** Temperaturabhängigkeit der Produkt-Selektivitäten ( $S_{DMC}$ ,  $S_{DME}$ ,  $S_{DMM}$ ,  $S_{MF}$ ) und des MeOH-Umsatzes  $X$  (rechts) unter moderatem Druck am a)  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz})$ -Katalysator, b)  $(11,5)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$ -Katalysator

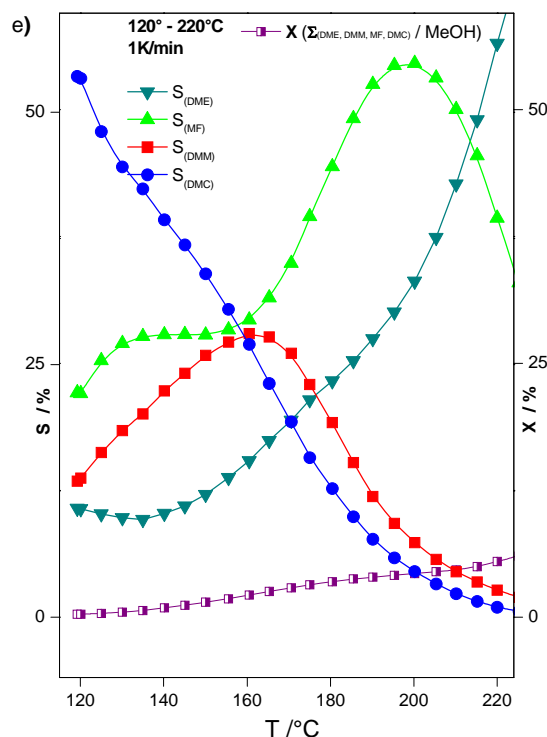
Wie die TPR-Ergebnisse gezeigt haben (s. Abb. 47), ist der Unterschied zwischen den (n-m)-Werten nach der Kalzinierung und nach Aktivierung nicht signifikant und die Menge der gebildeten  $\text{Cu}^+$ -Spezies nach der Aktivierung gering. Sie zeigen aber auch, dass eine Umverteilung der Cu-Spezies während der inerten Aktivierung stattfindet. Damit erhöht sich wahrscheinlich die Dispersität der Cu-Spezies, unter anderem die von  $\text{Cu}^+$ . Dies kann dazu führen, dass die Fixierung von CO an  $\text{Cu}^+$ -Zentren erleichtert wird. Es ist bekannt, dass eine derartige Fixierung die Insertion von CO in die an Cu-Zentren fixierten Methoxyspezies einleitet, ein Reaktionsschritt, der für die Bildung von DMC unerlässlich ist. Das erklärt, warum die Aktivierung einen positiven Einfluss ausübt.

## 7.2 OCM-Reaktion unter Normaldruck

Die Proben  $(11,1)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$ ,  $(6,8)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}(\text{kalz,akt})$  und  $(16)\text{Cu}/\text{Y}(\text{kalz,akt})$  wurden auch als Katalysatoren für die OCM-Reaktion unter Normaldruck verwendet. Darüber hinaus wurden die Proben  $(11,1)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt})$  und  $(6,8)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}(\text{kalz,akt})$  nach dem ersten Katalysetest erneut im Inertgas bei  $650^\circ\text{C}$  für 6 h in situ aktiviert und für einen zweiten Katalysetest verwendet. Diese zwei Proben wurden als  $(11,1)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-ex1M}}(\text{kalz,akt}^*)$  und  $(6,8)\text{Cu}-(0,09)\text{SAPO-37}_{\text{TS-SF}}(\text{kalz,akt}^*)$  bezeichnet. In Abb. 50 sind die Selektivitäten und der MeOH-Umsatz an den Katalysatoren im Temperaturbereich von 120 bis  $220^\circ\text{C}$  dargestellt.



**Abb. 49** OCM-Reaktion unter Normaldruck an den Katalysatoren a) (11,1)Cu-(0,9)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt), b) (6,8)Cu-(0,9)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt), c) (11,1)Cu-(0,9)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt\*) und d) (6,8)Cu-(0,9)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt\*), s. Fortsetzung S. 92.



**Abb. 50** Fortsetzung von S. 91: OCM-Reaktion unter Normaldruck an den Katalysatoren e) (16)Cu/Y(kalz,akt).

### 7.2.1 Einfluss der Templateextraktions-Methode

Aus Abb. 50a geht hervor, dass an der (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt)-Probe DMC das bevorzugte Reaktionsprodukt im Temperaturbereich von 120-155 °C ist. In diesem Bereich liegt die Selektivität für DMC zwischen 46,3 % bei 120 °C und 32,2 % bei 155 °C. Dabei sind DMM, MF und DME Nebenprodukte. Unter diesen Bedingungen sind die MeOH-Umsätze gering und betragen ca. 0,31 % bei 120 °C und 1,45 % bei 155 °C. Höhere Temperaturen verursachen eine drastische Abnahme der DMC- und DMM-Bildung und eine enorme Zunahme des DME-Anteils. Dieses Reaktionsverhalten könnte teilweise durch eine DMC-Hydrolyse wegen des in der Reaktion gebildeten Wassers verursacht sein. Die Selektivität für MF ist höher im Vergleich mit der in der OCM-Reaktion unter moderatem Druck beobachteten und nimmt bei höheren Temperaturen stark zu. Dies wird möglicherweise durch das höhere O<sub>2</sub>-Molverhältnisses in Edukten der OCM-Reaktion unter Normaldruck hervorgerufen, das zu einer stärkeren nichtselektiven Oxidation von MeOH zu MF führt.

Die katalytische Untersuchung am Katalysator (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>(kalz,akt) (Abb. 50b) zeigt, dass die DME-Bildung überwiegt. Das kann darauf zurückzuführen sein, dass eine gleichzeitige Templatersetzung und SSIE von Cu aus der Acetylacetonat-Quelle zu keinem verlässlichen Eintausch von Cu-Ionen in die FAU-Struktur führt. Die Ursache liegt wahrscheinlich bei den unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen des Templats (550 °C) und der Acetylacetonat-Liganden der Cu-Quelle (230 °C). Offensichtlich behindert die Templatersetzung eine Wanderung von Cu-Ionen und ihre Fixierung an den frei werdenden acidischen Zentren. Darüber hinaus verursacht diese Templatersetzung wahrscheinlich eine

zusätzliche Sublimation von Cu, die zum Verlust an Cu führt. Daher verbleibt nach Abschluss der SSIE freie Acidität, die zur DME-Bildung führt.

### 7.2.2 Stabilität der Katalysatoren

Um die Stabilität der Katalysatoren zu prüfen und damit die Reproduzierbarkeit der katalytischen Ergebnisse zu untersuchen, wurden die (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt)</sub>- und (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF(kalz,akt)</sub>-Proben jeweils nach dem ersten Test (Abb. 50a und Abb. 50b) in 6 h bei 650 °C in He reaktiviert und erneut bei den gleichen Bedingungen getestet. Die Ergebnisse sind in Abb. 50c für die Probe (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt\*)</sub> und in Abb. 50d für die Probe (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF(kalz,akt\*)</sub> dargestellt.

Beim Vergleich der Ergebnisse in Abb. 50c mit denen in Abb. 50a wird deutlich, dass die in situ-Aktivierung im Ar-Strom zu einer positiven Änderung hinsichtlich der DMC-Bildung führt, während die DME-Bildung zurückgedrängt wird. Im Temperaturbereich von 120-160 °C erreicht die DMC-Selektivität Werte zwischen ca. 51,6 % bei einem MeOH-Umsatz von 0,25 % und 33,4 % bei einem MeOH-Umsatz von 1,75 %.  $S_{DME}$  betrug nur ca. 17 % (s. Abb. 50c). Diese Verbesserung des Katalysators nach der in situ-Aktivierung kann durch die Neuverteilung von Cu in der Struktur erklärt werden. Dabei wird die Fixierung von Cu-Ionen an den aciden Zentren weiter verstärkt. Dies führt zur Erhöhung von  $S_{DMC}$  und zur Abnahme von  $S_{DME}$ . Die zur  $S_{MF}$ -Erhöhung führende Ursache liegt offensichtlich in der gleichzeitigen Agglomeration restlicher Cu-Spezies zu  $CuO_x$ .  $S_{DMM}$  wird nicht von dieser Modifizierung der Acido-Redox-Eigenschaften von Cu auf SAPO-37 beeinflusst.

Abb. 50d zeigt das Ergebnis der Untersuchungen an der (6,8)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-SF(kalz,akt\*)</sub>-Probe. Ein Vergleich von Abb. 50d mit Abb. 50b zeigt ein ähnliches Ergebnis für die Cu-haltigen (0,09)SAPO-37<sub>TS</sub>-Proben ohne vorherige Templateextraktion. Die DME-Bildung hat im Temperaturbereich von 120 bis 200 °C gegenüber dem ersten Reaktionszyklus deutlich abgenommen.  $S_{DMC}$  erreicht ein Maximum von 13,5 % bei 135 °C und ist damit höher im Vergleich zum ersten Reaktionszyklus. Das kann damit erklärt werden, dass ein partieller SSIE von Cu bei dieser zweiten Aktivierung stattgefunden hat.

### 7.2.3 Vergleich mit der (16)Cu/Y-Probe

Das SAPO-37-Material hat die gleiche FAU-Struktur wie der Y-Zeolith mit einem Alumosilikat-Gerüst. Deshalb sollte der Mechanismus der OCM-Reaktion, der für Cu-haltige Y-Zeolithe untersucht wurde [104], im Prinzip auch für Cu-haltige SAPO-37 gültig sein. Laut [104] wird MeOH an  $Cu^+$ -Zentren unter Bildung von Methoxy-Spezies adsorbiert. Jedoch kann CO auch gleichzeitig an  $Cu^+$ -Zentren koordiniert werden. Für die oxidativen Teilschritte der Methanolumwandlung kann neben Gasphasen-Sauerstoff teilweise auch Sauerstoff herangezogen werden, der aus  $CuO_x$ -Agglomeraten stammt. Es wird angenommen, dass adsorbierte formiatähnliche Spezies die DMC-Bildung befördern. Dies erklärt, warum einerseits isolierte Cu-Ionen und andererseits agglomeriertes  $CuO_x$  bei einem aktiven Cu-Zeolith-Katalysator für die DMC-Bildung erforderlich sind.

Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen der in situ behandelten Proben (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt\*)</sub> und (16)Cu/Y(kalz,akt) sind in Abb. 50c und e dargestellt. Die MeOH-Umsätze und  $S_{DMC}$  an beiden Proben unterscheiden sich nicht signifikant. Bei 120 °C betrugen die MeOH-Umsätze an der (16)Cu/Y(kalz,akt)-Probe 0,3 % und am (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt\*)</sub>-Katalysator 0,2 %. Dabei erreichen die Werte für die DMC-Selektivität 53,4 % ((16)Cu/Y(kalz,akt)) und 51,7 % ((11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt\*)</sub>).  $S_{DMM}$  erreicht an beiden Katalysatoren ein gleiches Maximum von ca. 28 % bei 155-160 °C. Ein Unterschied zwischen den zwei Katalysatoren wird nur bei der Bildung von DME und MF beobachtet. Bei dem Katalysator (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt\*)</sub> ändert sich  $S_{DME}$  von ca. 17 % bis zu einer Reaktionstemperatur von 190 °C nicht.  $S_{MF}$  nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Das weist darauf hin, dass die Fixierung von Cu-Ionen an den aciden Zentren sehr stabil ist. Darüber hinaus deutet die steigende  $S_{MF}$  darauf hin, dass der Anteil von Cu-Agglomeraten bei steigender Temperatur zugenommen hat. An dem (16)Cu/Y-Katalysator wird ein anderes Verhalten bei der Bildung von DME und MF beobachtet.  $S_{MF}$  erreicht ein Maximum von 55 % bei 200 °C, während  $S_{DME}$  von 140 °C bis 220 °C durchgehend erhöht wird. Das ist darauf zurückzuführen, dass offensichtlich die Fixierung von Cu-Ionen an aciden Zentren auf (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt\*)</sub> im Temperaturbereich von 120 °C bis 200 °C stabiler ist als auf (16)Cu/Y(kalz,akt).

Die oben dargestellten Ergebnisse zeigen, dass Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M(kalz,akt)</sub> ein geeigneter Katalysator für die OCM zu DMC in der Gasphase ist. Des Weiteren kann geschlussfolgert werden, dass Katalysatoren vom FAU-Strukturtyp geeigneter für die OCM zu DMC sind als die vom AFI-Strukturtyp. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das 3-dimensionale Porensystem der FAU-Struktur mit größeren Oberflächen und höherer Acidität eine bessere Verteilung und Fixierung von Cu-Spezies ermöglicht.



## 8. Schlussfolgerungen und Ausblick

### 8.1 Cu-haltige SAPO-5-Katalysatoren

Cu-haltige SAPO-5-Katalysatoren sowie verschiedene Referenz-Proben wurden durch hydrothermale Kristallisation (CuSAPO-5) oder Imprägnierung (Cu/SAPO-5) synthetisiert. Bei der Synthese mittels hydrothormaler Kristallisation erreicht der Cu-Gehalt nicht mehr als 3 Ma.%. Die Charakterisierungsergebnisse zeigen, dass die CuSAPO-5-Kristalle eine Größe von ca. 20  $\mu\text{m}$  erreichen und eine hexagonale (Stäbe oder Plättchen) bzw. eine Kugelform haben. Das CuSAPO-5-Material hat eine spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ) von ca. 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Es wurde beobachtet, dass die Lewis-aciden Zentren der Cu-haltigen Proben nicht nur durch Defektstellen des Gitters ( $\text{AlO}^\delta$ ) sondern auch durch  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -Agglomerate erzeugt werden. Brønsted-acide Zentren in CuSAPO-5 entstehen hauptsächlich durch die Einbau von Si in das Gitter (unter Ersatz von  $\text{P}^{5+}$ ). Der mögliche Beitrag der Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Cu}^{2+}$  zur Acidität ließ sich in den CuSAPO-5-Proben allerdings nicht quantifizieren. Die Oxidationszustände der Cu-Spezies in CuSAPO-5 nach der Kalzinierung in Luft bei 550  $^\circ\text{C}$  (überwiegend  $\text{Cu}^{2+}$  mit einem kleinen Anteil von  $\text{Cu}^+$ ) bzw. nach Kalzinierung und anschließender Aktivierung in Ar bei 650  $^\circ\text{C}$  unterscheiden sich geringfügig. In diesen Proben ist ein signifikanter Teil von reduzierbaren  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies in Form von  $\text{Cu}^{2+}\text{--O--Cu}^{2+}$ -Oxokationen oder  $\text{CuO}_x$  vorhanden. Die daraus gebildeten  $\text{Cu}^+$ -Spezies können an Ionenaustausch-Positionen der Struktur oder an defekten Zentren, wie  $\text{AlO}^\delta$ , fixiert werden. Es wurde festgestellt, dass die konventionelle Heizung in einem Trockenschrank (TS) im Vergleich zur Heizung mit einer Mikrowelle (MW) bei der Synthese von SAPO-5 zu einem besseren isomorphen Einbau von Si in das AFI-Gitter und damit zur Bildung vom Brønsted-aciden Zentren, die eine wichtige Rolle zur Cu-Fixierung spielen, führt. Deshalb wurden diese SAPO-5-Proben für die weitere Imprägnierung mit Cu benutzt.

Im Unterschied zu den CuSAPO-5-Proben zeigt die Aktivierung einen deutlichen Einfluss auf die in Luft bei 400  $^\circ\text{C}$  kalzinierten Cu/SAPO-5-Proben, in denen Cu nur in Form von Extra-Gitter-Spezies vorliegt. Zwei Formen von  $\text{Cu}^{2+}$  können in solchen Cu/SAPO-5-Proben detektiert werden: (i) eine stabilisierte Form von  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentren, die sich nicht durch eine Aktivierung und die damit mögliche Autoreduktion in  $\text{Cu}^+$  umwandeln lässt, die aber durch Wasserstoff reduziert werden kann. Daneben existiert (ii) eine nicht-stabilisierte Form die während der Aktivierung zu  $\text{Cu}^+$  autoreduziert wird. Bei einem geringen Cu-Gehalt (weniger als 3 Ma.%) betrug der Anteil an diesen nicht-stabilisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies 40-50 %. Wenn der Cu-Gehalt über 3 Ma.% steigt, nimmt der Anteil von nicht-stabilisierten  $\text{Cu}^{2+}$ -Spezies infolge Agglomeration ab.

Die Cu-haltigen SAPO-5-Proben wurden als Katalysatoren für die OCM-Reaktion in unterschiedlichen Temperaturbereichen unter normalem oder moderatem Druck getestet. Die CuSAPO-5-Katalysatoren weisen für die OCM-Reaktion eine nur geringfügige Aktivität auf. Die kalzinierten und anschließend aktivierten Cu/SAPO-5-Katalysatoren weisen bessere Eigenschaften für die OCM-Reaktion unter moderatem Druck mit einer höheren Selektivität für DMC auf. Dies kann auf die Rolle der  $\text{Cu}^+$ -Spezies, die durch die Aktivierung gebildet

wurden, zurückgeführt werden. Die Selektivitäten für DMC und das Nebenprodukt DMM steigen und die für das unerwünschte Nebenprodukt DME nimmt ab, wenn der durch Imprägnierung eingebrachte Cu-Gehalt der Konzentration acider Zentren der SAPO-5-Probe entspricht. An dem Katalysator (6,53)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub> erreichen die Selektivitäten für DMC ca. 43,9 % , für DMM ca. 39,1 % und für DME nur 3 % bei 140 °C, während der MeOH-Umsatz 1,6 % betrug. Die Zahl der aciden Zentren des (0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>-Ausgangsmaterials betrug 1,23 mmol/g. Eine steigende DME-Bildung wird beobachtet, wenn der Cu-Gehalt geringer als die Konzentration der aciden Zentren ist, d.h. verbleibende Acidität (vor allem Brønsted-Acidität) führt zu einer steigenden DME-Bildung. Im Fall eines höheren Cu-Gehalts im Vergleich zur Konzentration der aciden Zentren wären die aciden Zentren ebenfalls blockiert und DME sollte nicht entstehen können. Tatsächlich steigt  $S_{DME}$  aber wieder an. Der mögliche Grund dafür könnte sein, dass DME an neu erzeugten Lewis-aciden Zentren ( $Cu^{2+}/Cu^{+}$ ) gebildet wurde. Der MeOH-Umsatz unter Normaldruck ist sehr gering; erst mit steigendem Druck sind höhere Umsatzgrade möglich. Die DMC-Bildung wird vor allem unter moderatem Druck im Temperaturbereich von 130-140 °C befördert, während bei höheren Temperaturen von 150-170 °C die DMM-Bildung bevorzugt ist. Bei höheren Temperaturen von über 200 °C findet an dem Katalysator mit höherem Cu-Gehalt, vermutlich bedingt durch eine Cu-Agglomeration, eine Wieder-Freisetzung Brønsted-acider Zentren statt; dies führt zur Erhöhung der DME-Bildung.

## 8.2 Cu-haltige SAPO-37-Katalysatoren

Die Synthese von SAPO-37 frei von Fremdphasen gelang nach Optimierung der Synthesevorschrift, insbesondere der Kristallisationszeit, die 20 h betragen sollte. Die Morphologie der Kristalle ist relativ homogen und weist die Form doppelter, verwachsener Oktaeder auf. Durch eine Templat-Extraktion mit methanolischer HCl konnte die Amorphisierung des templatfreien SAPO-37-Materials durch Luftfeuchtigkeit, wie sie nach konventioneller Kalzinierung beobachtet wird, vermieden werden. Kupfer wurde auf wasserfreiem Wege in das extrahierte SAPO-37-Molekularsieb durch Festkörper-Ioneneintausch (SSIE) ausgehend von einem Cu(II)-Acetylacetonat/SAPO-37-Pulvergemisch eingebracht. Diese Strategie ist zum ersten Mal verwendet worden. In kalzinierten Cu/SAPO-37-Materialien befinden sich Cu-Spezies in Oxidationszuständen von  $Cu^{2+}/Cu^{+}$ .

Die Proben (x)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> erwiesen sich als aussichtsreiche und stabile Katalysatoren für die OCM-Reaktion zu DMC und DMM. Ihre Leistungsfähigkeit ist vergleichbar mit dem Cu/Y-Katalysator, der bisher als der beste chloridfreie Katalysator für die oxidative Carbonylierung von MeOH zu DMC gilt. Unter moderatem Druck (3 bar) und im Temperaturbereich von 130-140 °C erreicht der MeOH-Umsatz ca. 4,1 % mit einer DMC-Selektivität von 55 % und einer DMM-Selektivität von ca. 42 %. Unter normalem Druck ist die Leistung der Katalysatoren deutlich geringer. Ein Vergleich der Test-Ergebnisse an den (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz)- und (11,1)Cu-(0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub>(kalz,akt)-Proben bewies ebenfalls die Umverteilung von Kupfer im Gitter während der Aktivierung.

### 8.3 Ausblick

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die oxidative Carbonylierung von Methanol in der Gasphase an Cu-haltigen SAPO-Materialien gelingt, es aber weiterhin Bedarf an Verbesserungen gibt. Folgende Arbeiten können zu verbesserten Katalysatoren bzw. Reaktionsergebnissen führen:

- Eine thermal stufenweise Templatentfernung in SAPO-37 Synthesemustern könnte zu einer Stabilisierung von SAPO-37 führen. Damit könnten SAPO-37 erhalten werden, die auch neben dem SSIE für weitere Cu-Einbringungsmethoden zur Verfügung stünden.
- Die Einflüsse von Syntheseroute, Cu-Gehalt und Vorbehandlung Cu-haltiger SAPO-37 auf die Eigenschaften in der OCM-Reaktion unter moderatem Druck ist zu untersuchen. Ferner kann die Cu Quelle variiert werden, um Einfluss auf Cu-Gehalt und Verlauf des Cu-Austauschs zu nehmen.
- Weiterhin sind die Reaktionsparameter (Reaktand-Verhältnis, Druckeinfluss, Raumgeschwindigkeit, Verweilzeit) und die Aktivierungsprozedur Cu-haltiger Katalysatoren für die DMC- und DMM-Bildung weiter zu optimieren.
- Wegen der acidischen Eigenschaften und der Stabilität des Gitters sollten zukünftig die Möglichkeiten für den Einsatz von SAPO-5 als Katalysator für die Dehydratisierung von Methanol zu Dimethylether oder Olefinen untersucht werden.



**Literaturverzeichnis**

- [1] F. D'Yvoire, Bull. Soc. Chim. Fr. II (1961) 1762-1776.
- [2] S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, US Patent 4.310.440 (1982).
- [3] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 1146-1147.
- [4] N. Rajik, J. Serb. Chem. Soc. 70 (2005) 371-391.
- [5] A.K. Sinha, S. Sainkar, S. Sivasanker, Micropor. Mesopor. Mater. 31 (1999) 321-331.
- [6] A.F. Ojo, L.B. McCusker, Zeolites. 11 (1991) 460-465.
- [7] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, J. Am.Chem. Soc. 106 (1984) 6092-6093.
- [8] E.M. Flanigen, R.L. Patton, S.T. Wilson, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, 1988, pp. 13-27.
- [9] M. Mertens, J.A.Martens, P. J. Grobt, P. A. Jacobs, Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves, D. Barthomeuf et al. ed, NATO ASI Series B: Physics, Vol. 221. Plenum Press, New York (1990).
- [10] J.A. Martens, P.A. Jacobs, in: M.S.H.G.K. J.C. Jansen, J. Weitkamp (Eds.), Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, 1994, pp. 653-685.
- [11] B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J. A. Martens, R.A. Schoonheydt, Europ. J. Inorg. Chem. 1999 (1999) 565-577.
- [12] <http://de.wikipedia.org/wiki/Dimethylcarbonat>.
- [13] Y. Ono, Catal. Today. 35 (1997) 15-25.
- [14] M.A. Pacheco, C.L. Marshall, Energy & Fuels. 11 (1997) 2-29.
- [15] D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano, Appl. Catal. A: General. 221 (2001) 241-251.
- [16] P. Tundo, M. Selva, Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706-716.
- [17] T. Sakakura, K. Kohno, Chem. Commun. (2009) 1312-1330.
- [18] N. Keller, G. Rebmann, V. Keller, J. Mol. Catal. A: Chem. 317 (2010) 1-18.
- [19] H. Itoh, Y. Watanabe, K. Mori, H. Umino, Green Chem. 5 (2003) 558-562.
- [20] D.M. Kane, R.Y. Iwamoto, Union Oil, US Patent 4904279 (1990).
- [21] D. M. Dillon, R.Y. Iwamoto, Unocal, US Patent 4891049 (1990).
- [22] M. Selva, A. Perosa, Green Chemistry. 10 (2008) 457-464.
- [23] J. Bayardon, J. Holz, B. Schäffner, V. Andrushko, S. Verevkin, A. Preetz, A. Börner, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 5971-5974.
- [24] B. Schäffner, J. Holz, S.P. Verevkin, A. Börner, ChemSusChem. 1 (2008) 249-253.
- [25] U. Romano, R. Tesel, M.M. Mauri, P. Rebora, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19 (1980) 396-403.
- [26] B.M. Bhanage, S.-i. Fujita, Y. Ikushima, K. Torii, M. Arai, Green Chemistry. 5 (2003) 71-75.
- [27] S. Fujita, B. Bhanage, D. Aoki, Y. Ochiai, N. Iwasa, M. Arai, Appl. Catal. A: General. 313 (2006) 151-159.
- [28] J. Bian, M. Xiao, S.J. Wang, Y.X. Lu, Y.Z. Meng, J. Coll. Interf. Sci. 334 (2009) 50-57.
- [29] J. Bian, M. Xiao, S.J. Wang, Y.X. Lu, Y.Z. Meng, Chinese Chemical Letters. 20 (2009) 352-355.
- [30] J. Bian, M. Xiao, S. Wang, Y. Lu, Y. Meng, Catal. Commun. 10 (2009) 1142-1145.
- [31] K. Almusaiter, Catal. Commun. 10 (2009) 1127-1131.
- [32] C. F. Li, S.H. Zhong, Catal. Today. 82 (2003) 83-90.
- [33] S. Anderson, J. Mol. Catal. A: Chem. 220 (2004) 247-255.
- [34] I. Drake, K. Fajdala, A. Bell, T. Tilley, J. Catal. 230 (2005) 14-27.
- [35] M. Richter, M. Fait, R. Eckelt, E. Schreier, M. Schneider, M. Pohl, R. Fricke, Appl. Catal. B: Environmental. 73 (2007) 269-281.

- [36] M. Richter, M. Fait, R. Eckelt, M. Schneider, J. Radnik, D. Heidemann, R. Fricke, J. Catal. 245 (2007) 11-24.
- [37] S.T. King, J. Catal. 161 (1996) 530-538.
- [38] Y. Zhang, A. Bell, J. Catal. 255 (2008) 153-161.
- [39] Y. Zhang, I.J. Drake, D.N. Briggs, A.T. Bell, J. Catal. 244 (2006) 219-229.
- [40] Y. Zhang, D.N. Briggs, E. de Smit, A.T. Bell, J. Catal. 251 (2007) 443-452.
- [41] M. S. Han, B. G. Lee, I. Suh, H. S. Kim, B. S. Ahn, S.I. Hong, J. Mol. Catal.A: Chem. 170 (2001) 225-234.
- [42] M.S. Han, B.G. Lee, B.S. Ahn, H.S. Kim, D.J. Moon, S.I. Hong, J. Mol. Catal. A: Chem. 203 (2003) 137-143.
- [43] G.L. Curnutt, The Dow Chemical Company, US Patent 5,004,827 (1991).
- [44] G.L. Curnutt, The Dow Chemical Company, US Patent 4,625,044 (1986).
- [45] Y. Yuan, W. Cao, W. Weng, J. Catal. 228 (2004) 311-320.
- [46] W. Cao, H. Zhang, Y. Yuan, Catal. Lett. 91 (2003) 243-246.
- [47] B.C. Dunn, C. Guenneau, S.A. Hilton, J. Pahnke, E.M. Eyring, J. Dworzanski, H.L.C. Meuzelaar, J.Z. Hu, M.S. Solum, R.J. Pugmire, Energy & Fuels. 16 (2001) 177-181.
- [48] E.D. Park, S.H. Choi, J.S. Lee, J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 5586-5594.
- [49] W. G. Lloyd, D.R. Rowe, US Patent 3.790.662 (1974).
- [50] S. A. Anderson, T.W. Root, J. Catal. 217 (2003) 396-405.
- [51] R. Eckelt, M. J. G. Fait, F. Fricke, M. Richter, WO2006/07725424.1.2005.
- [52] T. Saegusa, T. Tsuda, K. Isayama, J. Org. Chem. 35 (1970) 2976-2978.
- [53] S.T. King, Catal.Today. 33 (1997) 173-182.
- [54] K. Tomishige, T. Sakai, S.-i. Sakai, K. Fujimoto, Appl. Catal. A: General. 181 (1999) 95-102.
- [55] D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano, J. Organomet. Chem. 488 (1995) C15-C19.
- [56] B. Lump, D. Rothe, C. Pastötter, R. Lämmermann, E. Jacob, MTZ - Motortechnische Zeitschrift 72. Ausgabe Nr.: 2011-03 (2011) 198-202.
- [57] Z.-T. Liu, D.-S. Lu, Z.-Y. Guo, Appl. Catal. A: General. 118 (1994) 163-171.
- [58] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, Fuel. 87 (2008) 1014-1030.
- [59] R. van Grieken, D.P. Serrano, J.A. Melero, A. García, J. Mol. Catal. A: Chem. 222 (2004) 167-174.
- [60] <http://www.iza-structure.org/>.
- [61] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, US Patent 4440871 (1984).
- [62] P.B. Malla, S. Komarneni, Zeolites. 15 (1995) 324-332.
- [63] T.T.H. Dang, H.-L. Zubowa, U. Bentrup, M. Richter, A. Martin, Micropor. Mesopor. Mater. 123 (2009) 209-220.
- [64] B. Zibrowius, E. Löffler, M. Hunger, Zeolites. 12 (1992) 167-174.
- [65] A. Buchholz, W. Wang, M. Xu, A. Arnold, M. Hunger, Micropor. Mesopor. Mater. . 56 (2002) 267-278.
- [66] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American Chemical Society. 60 (1938) 309-319.
- [67] P. Schneider, P. Hudec, O. Solcova, Micropor. Mesopor. Mater. 115 (2008) 491-496.
- [68] P. Schneider, Appl. Catal. A: General. 129 (1995) 157-165.
- [69] K.-H. Schnabel, G. Finger, J. Kornatowski, E. Löffler, C. Peuker, W. Pilz, Micropor. Mater. 11 (1997) 293-302.
- [70] R. Buzzoni, S. Bordiga, G. Ricchiardi, C. Lamberti, A. Zecchina, G. Bellussi, Langmuir. 12 (1996) 930-940.
- [71] G. Busca, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 723-736.
- [72] J.A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, Catal. Today. 27 (1996) 353-376.

- [73] A. Gervasini, S. Bennici, A. Auroux, C. Guimon, *Appl. Catal. A: General*. 331 (2007) 129-137.
- [74] D. B. Akolekar, S.K. Bhargava, *Appl. Catal. A: General*. 207 (2001) 355-365.
- [75] K. Hadjiivanov, H. Knözinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 1132-1137.
- [76] K. I. Hadjiivanov, M. M. Kantcheva, D.G. Klissurski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 4595-4600.
- [77] H. Miessner, H. Landmesser, N. Jaeger, K. Richter, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*. 93 (1997) 3417-3422.
- [78] L. Chen, H.Y. Chen, J. Lin, K.L. Tan, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5294-5298.
- [79] D.L. Hoang, H. Lieske, *Thermochimica Acta*. 345 (2000) 93-99.
- [80] A. Gervasini, S. Bennici, *Appl. Catal. A: General*. 281 (2005) 199-205.
- [81] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K.-i. Yuma, Y. Obata, *J. Catal.* 196 (2000) 195-199.
- [82] D. L. Hoang, T. T. H. Dang, J. Engeldinger, M. Schneider, J. Radnik, M. Richter, A. Martin, *J. Solid State Chem.* 2011. 184 (2011) 1915-1023.
- [83] L. Meda, G.F. Cerofolini, *Surf. Interf. Anal.* 36 (2004) 756-759.
- [84] G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele, H.P. Urbach, *Appl. Surf. Sci.* 5 (1980) 49-64.
- [85] G. W. Ostwald. . Leipzig, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. vol. 2 (1896).
- [86] A.F. Ojo, J. Dwyer, J. Dewing, P. J. O'Malley, A. Nabhan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 105-112.
- [87] R. Carson, E.M. Cooke, J. Dwyer, A. Hinchliffe, P.J. O'Malley, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1989, pp. 39-48.
- [88] S.H. Jhung, J.-S. Chang, D.S. Kim, S.-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.* 71 (2004) 135-142.
- [89] T. Kodaira, K. Miyazawa, T. Ikeda, Y. Kiyozumi, *Micropor. Mesopor. Mater.* . 29 (1999) 329-337.
- [90] C. Halik, J. A. Lercher, H. Mayer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 84 (1988) 4457-4469.
- [91] E. Gianotti, *Inorganica Chimica Acta*. 349 (2003) 259-264.
- [92] Y. Li, W. Yang, *J. Membr. Sci.* 316 (2008) 3-17.
- [93] U. Lohse, R. Bertram, K. Jancke, I. Kurzwaski, B. Parltitz, E. Löffler, E. Schreier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 ( 1995) 1163-1172.
- [94] G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, *ChemPhysChem.* 7 (2006) 296-319.
- [95] S.H. Jhung, J.-S. Chang, J.S. Hwang, S.-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.* 64 (2003) 33-39.
- [96] M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Applied Catalysis A: General*. 149 (1997) 289-301.
- [97] F.S. Ramos, A.M.D.d. Farias, L.E.P. Borges, J.L. Monteiro, M.A. Fraga, E.F. Sousa-Aguiar, L.G. Appel, *Catalysis Today*. 101 (2005) 39-44.
- [98] K.-D.J. Oh-Shim Joo, Sung-Hwan Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* . 23 (2002) 1103 - 1105.
- [99] A. F. Ojo, J. Dwyer, J. Dewing, K. Karim, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*,. 87 (1991) 2679-2684.
- [100] L. S. Saldarriaga, C. Saldarriaga, M.E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2686-2691.
- [101] M. Goepper, F. Goth, L. Delmotte, J.L. Guth, H. Kessler, in: P.A. Jacobs, R.A.v. Santen (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1989, pp. 857-866.
- [102] A. Buchholz, W. Wang, A. Arnold, M. Xu, M. Hunger, *Micropor. Mesopor. Mater.* 57 (2003) 157-168.

- [103] M. Briend, A. Lamy, M.-J. Peltre, P.P. Man, D. Barthomeuf, Zeolites. 13 (1993) 201-211.
- [104] J. Engeldinger, C. Domke, M. Richter, U. Bentrup, Appl. Catal. A: General. 382 (2010) 303-311.
- [105] D.A.M. Monti, A. Baiker, J. Catal. 83 (1983) 323-335.



**Anhang****Liste der Abkürzungen**

akt	aktiviert
Cu-(acac) <sub>2</sub>	Kupfer(II)acetylacetonat-Pulver
DMC	Dimethylcarbonat
DME	Dimethylether
DMM	Dimethoxymethan
ex0,5M	Extraktion mit 0,5 M methanolischer HCl-Lösung
ex1M	Extraktion mit 1 M methanolischer HCl-Lösung
HT	Hochtemperatur
kalz	kalziniert
MF	Methylformat
MW	Mikrowelle
OCM	Oxidative Carbonylierung von Methanol
red	reduziert
RT	Raumtemperatur
SF	synthetisierte Form
SSIE	Festkörper-Ionenaustausch
test	getestet
TS	Trockenschrank
TT	Tieftemperatur
x	Massenprozent von Cu (Ma.%)
y	Si-Stoffmengenanteil ( $y = n_{Si}/(n_{Al}+n_P+n_{Si})$ )

**Probenverzeichnis**

Art der Probe	Bezeichnung	Synthesemethode
AlPO-5	AlPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
SAPO-5	(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,08)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,11)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,13)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,08)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,11)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,13)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Hydrothermalsynthese
CuAPO-5	(1,6)CuAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
Cu/AlPO-5	(1,54)Cu/AlPO-5 <sub>MW</sub>	Imprägnierung
CuSAPO-5	(0,78)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(1,27)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(2,16)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(2,25)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(2,66)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
	(2,94)Cu(0,05)SAPO-5 <sub>MW</sub>	Hydrothermalsynthese
Cu/SAPO-5	(1,37)Cu/(0,05)*SAPO-5 <sub>MW</sub>	Imprägnierung
	(0,78)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
	(1,36)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
	(2,26)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
	(4,55)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
	(6,53)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
	(9,19)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
	(9,19)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
	(9,19)Cu/(0,05)SAPO-5 <sub>TS</sub>	Imprägnierung
SAPO-37	(0,09)SAPO-37 <sub>TS-SF</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex0,5M</sub>	Hydrothermalsynthese
	(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub>	Hydrothermalsynthese
Cu-SAPO-37	(11,1)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub>	Festkörper-Ionenaustausch
	(11,5)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-ex1M</sub>	Festkörper-Ionenaustausch
	(6,8)Cu-(0,09)SAPO-37 <sub>TS-SF</sub>	Festkörper-Ionenaustausch

### XRD-Untersuchungen

Die Kristallinität eines Materials wurde mittels des Moduls “Crystallinity” im Programm WINXPOW (STOE) nach der folgenden Gleichung bestimmt:

$$I(2\theta) = m(x_c I_c(2\theta) + (1 - x_c) I_a(2\theta)) \quad (\text{Gl. A1})$$

mit

$m$  Probenmasse (mg)

$x_c$  Kristallinitäts-Index der unbekannten Probe ( 0...1 )

$I(2\theta)$  Zählrate für die unbekannte Probe bei dem gegebenen  $2\theta$ -Wert

$I_c(2\theta)$  Zählrate für die Standard-Probe mit der Kristallinität von 100 % bei dem gleichen  $2\theta$ -Wert.

$I_a(2\theta)$  Zählrate für die Standard-Probe mit der Kristallinität von 0 % (amorphe Phase) bei dem gleichen  $2\theta$ -Wert.

Für die Auswertung ist es notwendig, vier Messungen unter identischen Bedingungen durchzuführen, zwei an den Standard-Proben, eine an der Probe, deren Kristallinität bestimmt werden soll und eine Messung dient als Referenz, um die Luftstreuung zu korrigieren.

Die Messfehler beträgt ca. 5 %.

### BET-Modifizierung

Von der Literatur [67, 68] wurde vorgeschlagen, eine modifizierte BET-Gleichung mit drei Parametern anzuwenden, die es gestattet, das Mikroporenvolumen, die Monoschicht-Kapazität und den korrekten Parameter  $C$  zu berechnen:

$$V_{\text{ads}} = V_{\mu} + \frac{V_m C p / p_0}{(1 - p / p_0)[1 + [C - 1] p / p_0]} \quad (\text{Gl. A2})$$

Darin bedeuten  $V_{\text{ads}}$  die adsorbierte Menge bei  $p/p_0$ ,  $V_{\mu}$  bezeichnet das Volumen des Stickstoffs, das zur Füllung der Mikroporen erforderlich ist,  $V_m$  ist das Adsorbatvolumen für eine Monoschichtbedeckung und  $C$  entspricht der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption in der ersten Adsorbatschicht bei der Messtemperatur (77 K).

Mit dem Wert für die Monoschichtbedeckung und der Fläche  $\sigma$ , die ein Adsorbatmolekül bedeckt, kann man den Anteil der Mesoporenoberfläche berechnen. Diese Mesoporenoberfläche folgt nach der Gleichung:

$$S_{\text{meso}} = V_m \sigma A \quad (\text{Gl. A3})$$

Hierbei ist  $A$  die Avogadro-Zahl ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Der Wert für den Oberflächenbedarf  $\sigma$  eines Stickstoffmoleküls wird im Allgemeinen mit  $0,162 \text{ nm}^2$  angenommen [67, 68].

### **Temperatur-Programmierte Reduktion (TPR)**

Die Prozedur der TPR-Versuche besteht aus mehreren aufeinanderfolgenden Schritten:

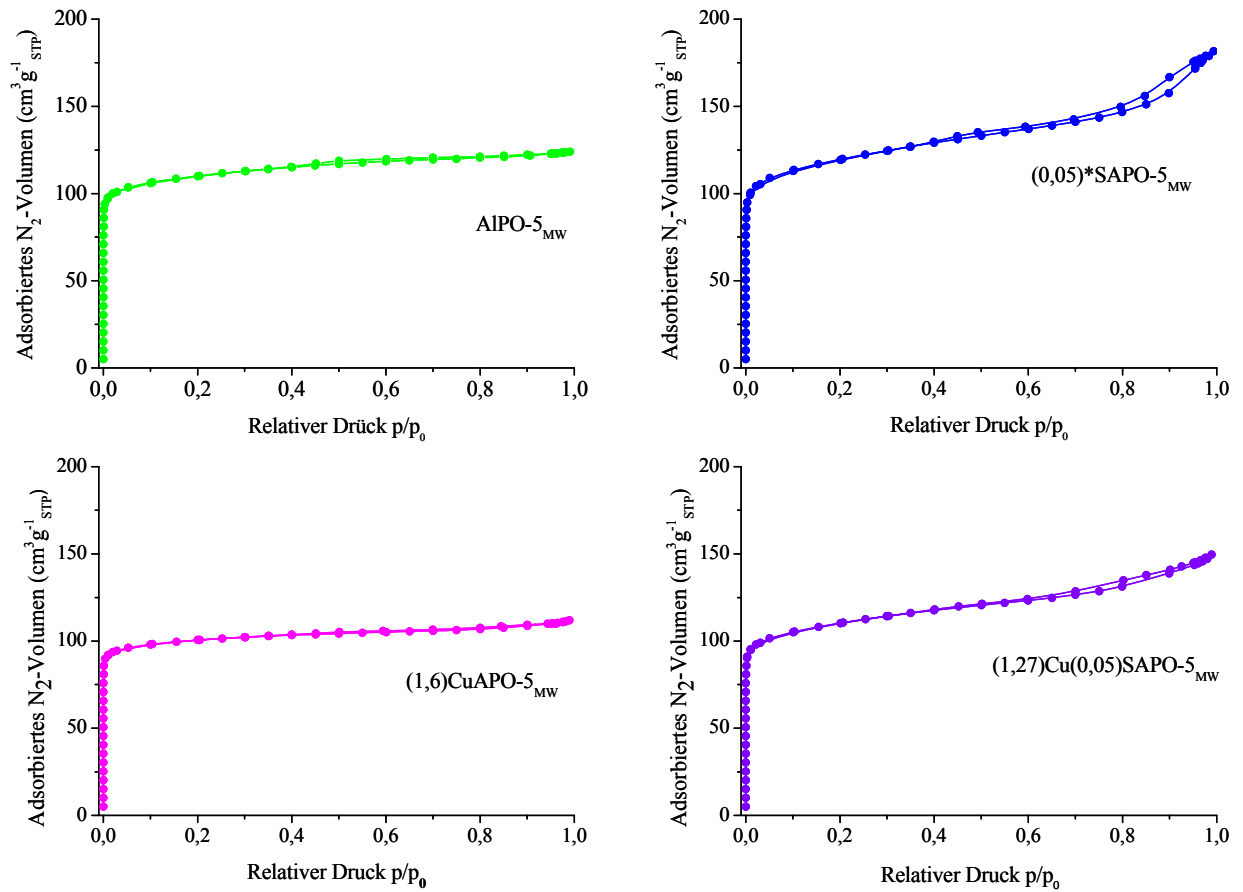
- i) Die erste TPR (TPR1) wurde in einem 5,15 Vol.%  $H_2$  enthaltenden Ar-Strom (5,15 Vol.%  $H_2$ /Ar) von 50 °C bis 550 °C durchgeführt. Der  $H_2$ /Ar-Strom betrug 15 ml min<sup>-1</sup> bei einer Heizrampe von 10 K min<sup>-1</sup>. Die optimale Einwaage der Proben wurde entsprechend dem  $H_2$ /Ar-Strom nach dem von Monti und Baiker vorgeschlagenen Kriterium bestimmt [105].
- ii) Die erste Reoxidation fand in einem 10 Vol.%  $N_2O$  enthaltenden He-Strom, 30 ml min<sup>-1</sup> und bei 50 °C für 0,5 h statt.
- iii) Die s-TPR1 [80] wurde unter gleichen Bedingungen wie TPR1 durchgeführt. Die Methode basiert auf der Tatsache, dass  $Cu^0$  durch  $N_2O$  bei milden Temperaturen zu  $Cu^+$  oxidiert werden kann und durch eine anschließende TPR mit  $H_2$  (s-TPR) wieder zu  $Cu^0$  reduzierbar ist.
- iv) Die zweite Reoxidation wurde in einem synthetischen Luft-Strom (20 Vol.%  $O_2$  in  $N_2$ ) bei 450 bzw. 550 °C für 0,5 h durchgeführt.
- v) Die zweite TPR sowie s-TPR (TPR2 und s-TPR2) wurden unter gleichen Bedingungen wie TPR1 und s-TPR1 durchgeführt.

**Tab. A1** H<sub>2</sub>-Verbrauch während TPR1, TPR2, s-TPR1 und s-TPR2 von (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>

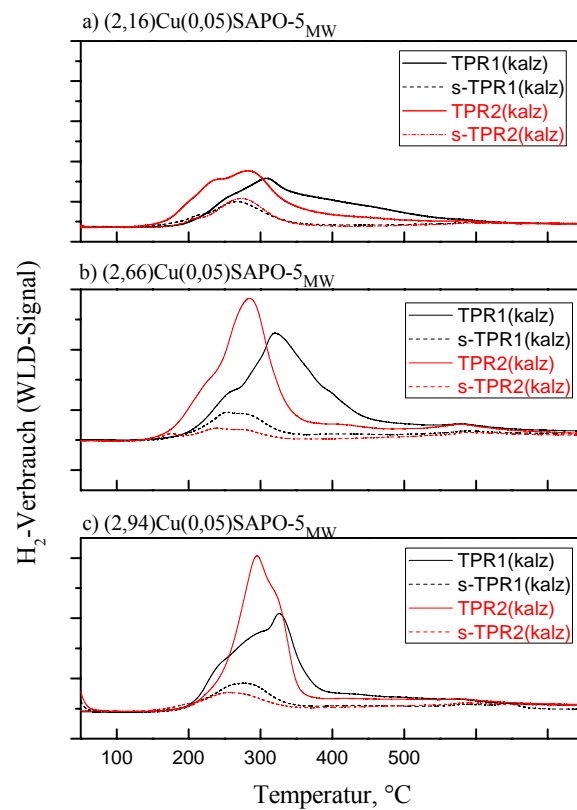
<i>Cu-Gehalt, in Ma %, (ICP)</i>	0,78	1,27	2,16	2,25	2,66	2,94
<i>Cu-Gehalt in (mmol Cu/g<sub>Kat</sub>)</i>	0,123	0,200	0,339	0,3549	0,419	0,463
<b>H<sub>2</sub>-Verbrauch, (mmol H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>)</b>						
TPR1(kalz), experimentell	0,059	0,108	0,177	0,188	0,241	0,293
(n-m) für TPR1(kalz)	1,1	1,08	1,05	1,06	1,15	1,27
s-TPR1(kalz), experimentell	0,012	0,031	0,057	0,052	0,058	0,054
Menge oberflächlicher Cu <sup>0</sup> detektiert durch s-TPR1(kalz), mmol/g <sup>*</sup>	0,024	0,062	0,114	0,104	0,116	0,108
TPR2(kalz), experimentell	0,049	0,106	0,181	0,197	0,252	0,27
(n-m) für TPR2(kalz)	0,96	1,06	1,08	1,11	1,21	1,17
s-TPR2(kalz), experimentell	0,023	0,037	0,061	0,043	0,04	0,027
Menge an Cu <sup>0</sup> detektiert an Oberfläche durch s-TPR2(kalz), mmol/g <sup>**</sup>	0,046	0,074	0,122	0,086	0,08	0,054
TPR1(kalz,akt)	0,073	0,105	0,156		0,247	
(n-m) für TPR1(kalz,akt)	1,2	1,05	0,93		1,18	
s-TPR(kalz,akt)	0,02	0,03	0,04		0,01	
Theoretischer H <sub>2</sub> -Verbrauch entspricht der Reduktion von Cu <sup>2+</sup> zu Cu <sup>+</sup> (n-m = 1) <sup>**</sup>	0,061	0,1	0,168	0,177	0,208	0,23
Theoretischer H <sub>2</sub> -Verbrauch, entspricht der Reduktion von Cu <sup>2+</sup> zu Cu <sup>0</sup> (n-m = 2) <sup>**</sup>	0,122	0,2	0,336	0,354	0,416	0,46
(*) berechnet nach der Gleichung: Cu <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> ↔ 2Cu + H <sub>2</sub> O						
(**) berechnet nach der Gleichung: Cu <sup>n</sup> + [(n - m)/2] H <sub>2</sub> ↔ Cu <sup>m</sup> + (n-m) H <sup>+</sup>						

**Tab. A2** Quantitative TPR-Ergebnisse an (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz)- und (x)Cu/SAPO-5(kalz,akt)-Proben

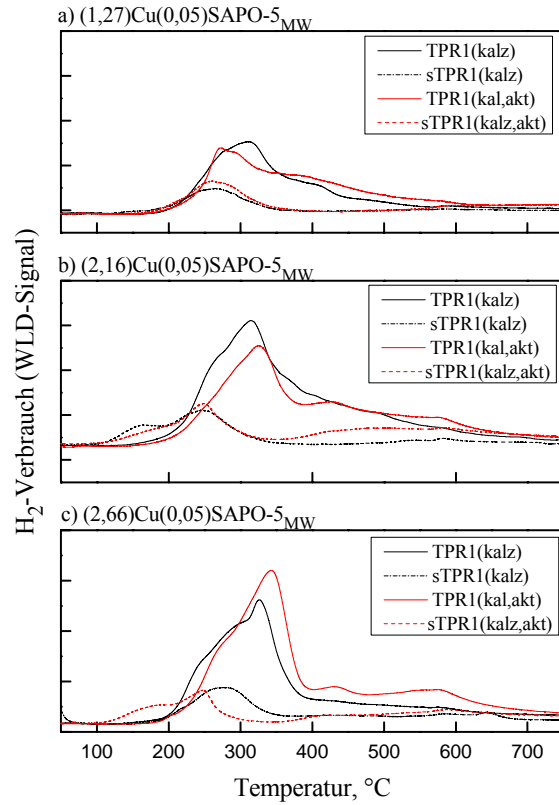
<i>Cu Gehalt, x = Ma. % (ICP)</i>	0,78	1,36	2,26	4,55	6,53	9,19
<i>Cu Gehalt, mmol/g (ICP)</i>	0,12	0,21	0,36	0,72	1,03	1,45
Experimentell erhaltener H <sub>2</sub> -Verbrauch während TPR, mmol H <sub>2</sub> /g (h <sub>1</sub> )	0,07	0,12	0,23	0,49	0,88	1,46
Experimentell erhaltener H <sub>2</sub> -Verbrauch während s-TPR, mmol H <sub>2</sub> /g	0	0,013	0,017	0,05	0,05	0,1
Cu <sup>0</sup> an der Oberfläche, detektiert durch s-TPR, mmol/g <sup>a</sup>	0	0,026	0,034	0,1	0,1	0,2
Experimentell erhaltener H <sub>2</sub> -Verbrauch während TPR-akt, mmol H <sub>2</sub> /g (h <sub>2</sub> )	0,04	0,07	0,12	0,33	0,61	1,21
Experimentell erhaltener H <sub>2</sub> -Verbrauch während s-TPR-akt, mmol H <sub>2</sub> /g	0	0	0,01	0,01	0,05	0,03
Cu <sup>0</sup> an der Oberfläche, detektiert durch s-TPR-akt, mmol/g <sup>a</sup>	0	0	0,02	0,03	0,1	0,07
Anteil von schwach-stabilisiertem Cu(II)						
[(h <sub>1</sub> )-(h <sub>2</sub> )]/(h <sub>1</sub> )	0,44	0,42	0,47	0,32	0,31	0,17
H <sub>2</sub> -Verbrauch, erwartet (mmol H <sub>2</sub> /g)						
für Reduktion:						
von Cu <sup>2+</sup> zu Cu <sup>0b</sup>	0,12	0,2	0,36	0,72	1,03	1,45
von Cu <sup>2+</sup> zu Cu <sup>+c</sup>	0,06	0,1	0,18	0,34	0,51	0,72



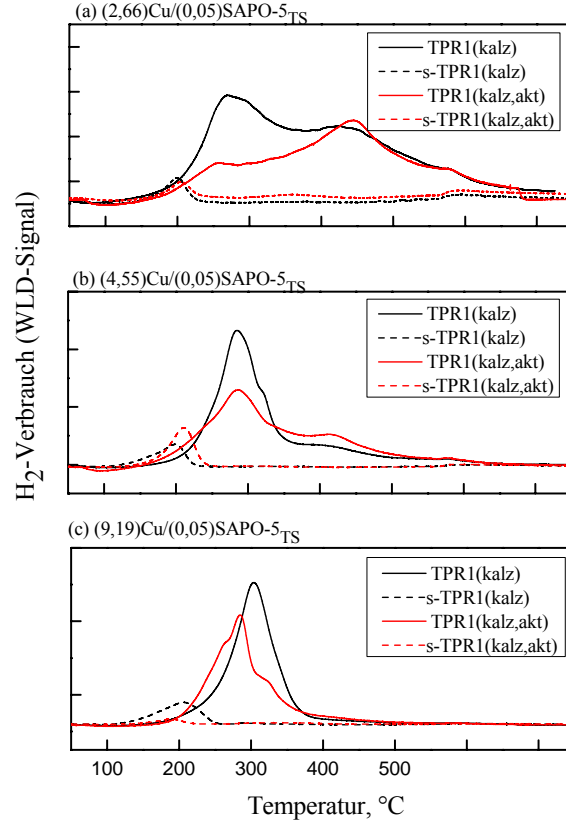
**Abb. A1** N<sub>2</sub>-Adsorptionsisothermen der Proben mit AFI-Strukturen.



**Abb. A2** TPR1-, TPR2- und entsprechende s-TPR1 und s-TPR2-Profiles der (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz)-Proben (x = 2,16; 2,66; 2,94).

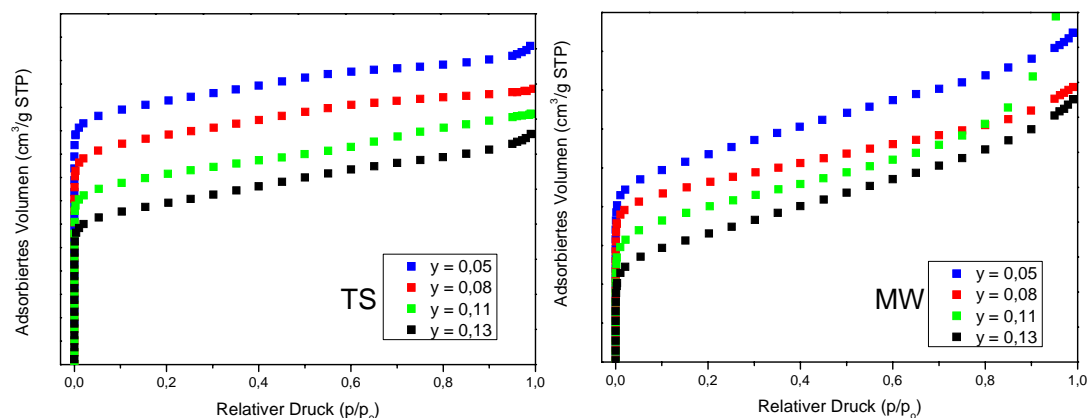


**Abb. A3** TPR1- und s-TPR1-Profile der (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz)- und (x)Cu(0,05)SAPO-5<sub>MW</sub>(kalz,akt)-Proben ( $x=1,27$ (a), 2,16(b) und 2,66(c)).

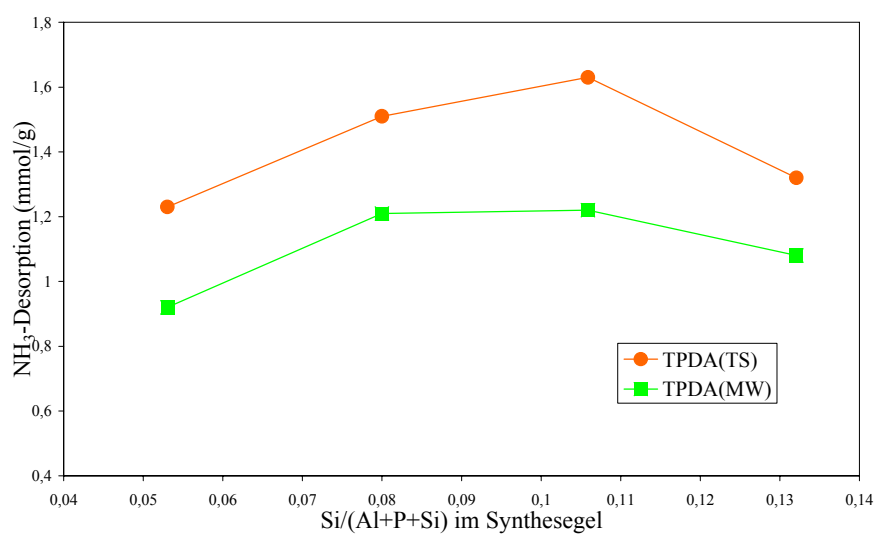


**Abb. A4** TPR- und s-TPR-Profile von (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz)- und (x)Cu/(0,05)SAPO-5<sub>TS</sub>(kalz,akt)-Proben ( $x=2,26$  (a), 4,55 (b) und 9,19 (c)). (a), (b) und (c) wurden mit unterschiedlichen Skalierung dargestellt.

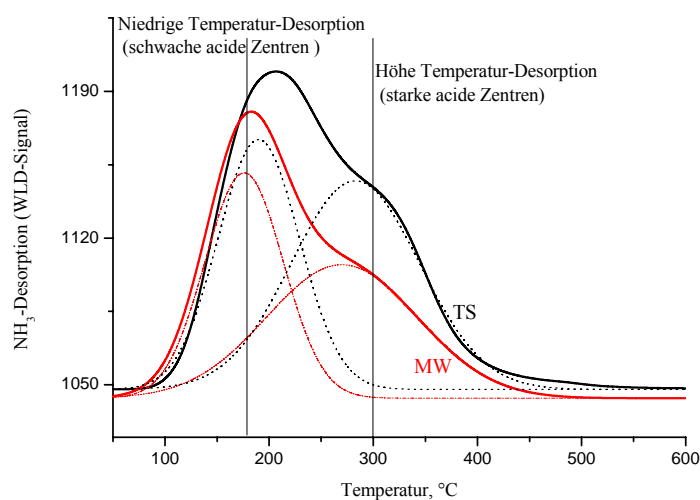




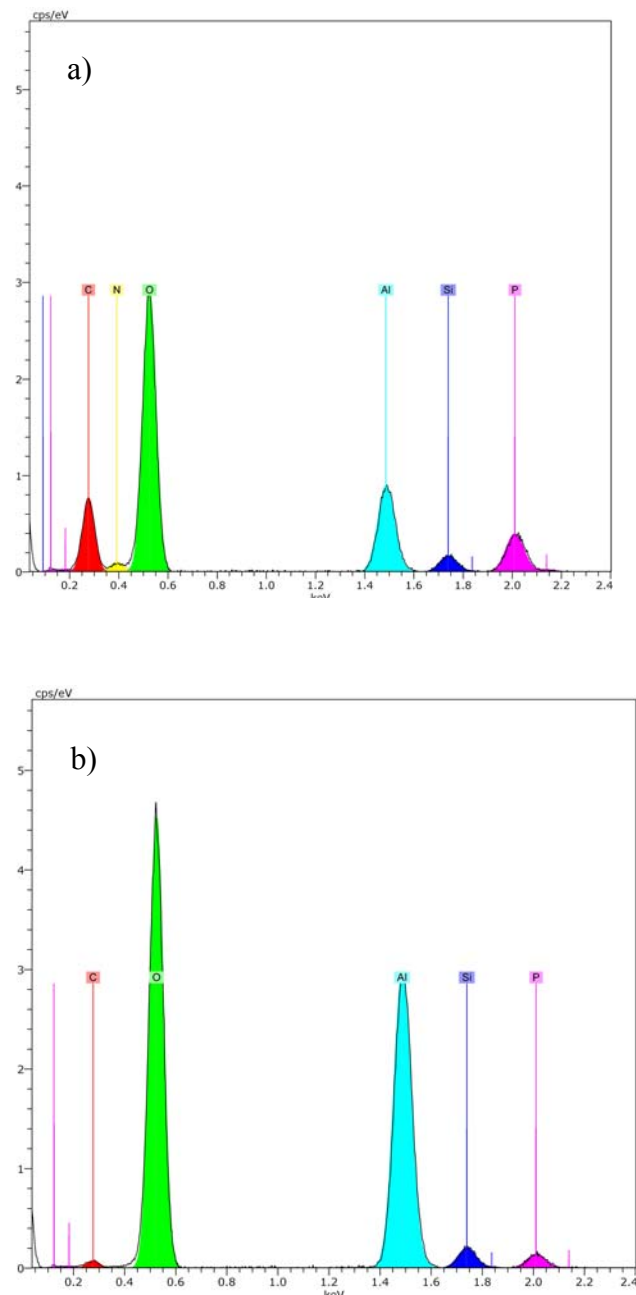
**Abb. A5**  $N_2$ -Adsorptionsisothermen von TS- und MW-Proben.



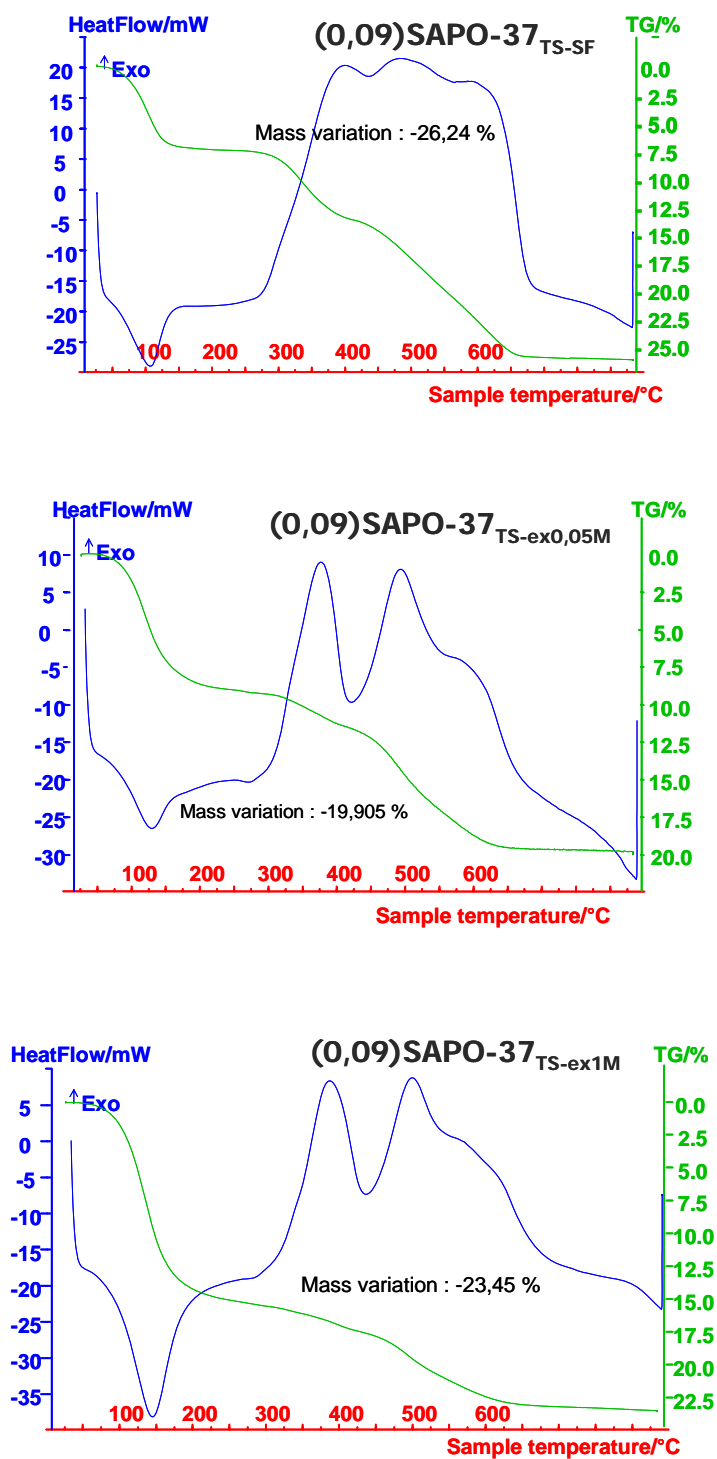
**Abb. A6** Summe von desorbiertem  $NH_3$  während der TPDA kalzinierter SAPO-5-Proben in Abhängigkeit vom Si-Stoffmengenanteil im Synthesegel.



**Abb. A7** TPDA-Profile mit simulierten Peaks in Form von Gauss-Glockenkurven (Origin 8) der (0,08)SAPO-5<sub>MW</sub>- und (0,08)SAPO-5<sub>TS</sub>-Proben.

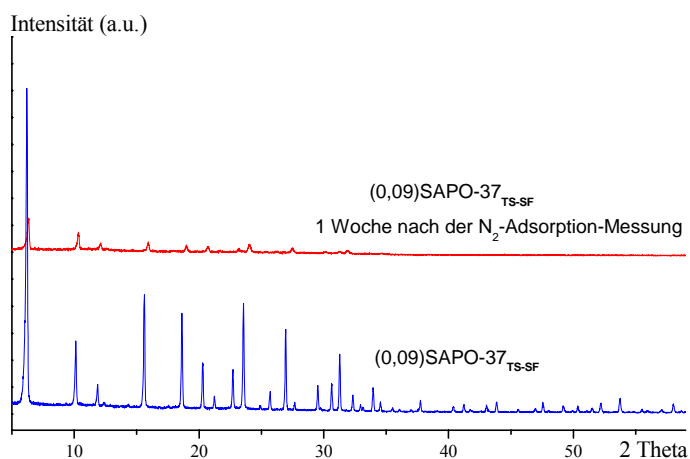


**Abb. A8** EDX-Analyse von (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>: a) die Zusammensetzung eines ausgewählten Kristalls in Abb. 36b und b) die Zusammensetzung eines amorphen partikels in Abb. 36d.

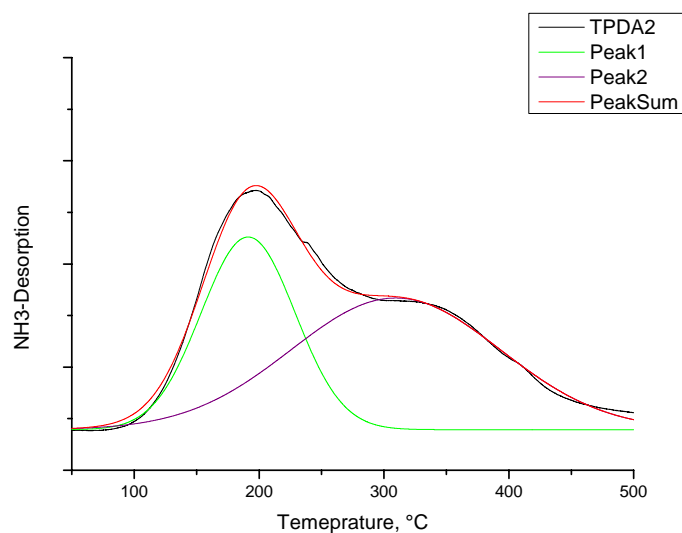


**Abb. A9** TG-DTA-Ergebnisse von a) (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>, b) (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex0,5M</sub> und c) (0,09)SAPO-37<sub>TS-</sub>

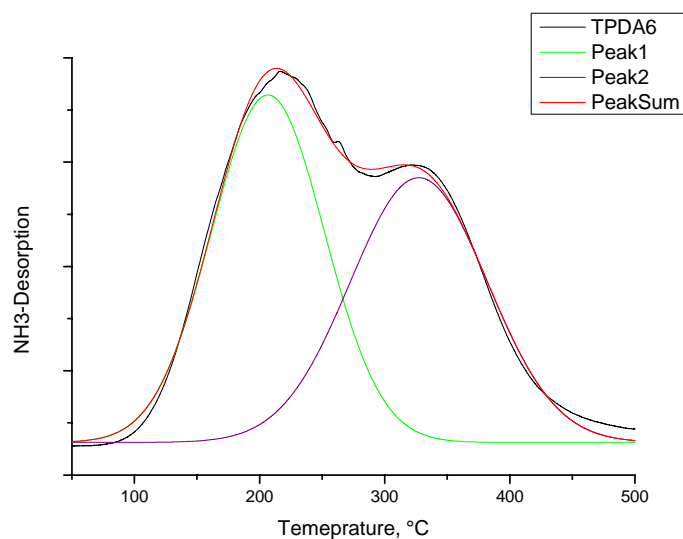
ex1M-



**Abb. A10** XRD-Diagramme der mittels BET untersuchten Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub> nach einer Woche Aufbewahrung unter Umgebungsbedingungen im Vergleich mit dem XRD-Diagramme von (0,09)SAPO-37<sub>TS-SF</sub>.



**Abb. A11** TPDA2-Profile der Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> mit simulierten Peaks in Form von Gauss-Glockenkurven (Origin 8).



**Abb. A12** TDA5-Profile der Probe (0,09)SAPO-37<sub>TS-ex1M</sub> mit simulierten Peaks in Form von Gauss-Glockenkurven (Origin 8).

## Veröffentlichungen

### Publikationen

1. T. T. H. Dang, H.-L. Zubowa, U. Bentrup, M. Richter, A. Martin  
*Microwave-assisted synthesis and characterization of Cu-containing AlPO<sub>4</sub>-5 and SAPO-5*  
Microporous and Mesoporous Materials 123 (2009) 209-220
2. D.-L. Hoang, T. T. H. Dang, J. Engeldinger, M. Schneider, J. Radnik, M. Richter, A. Martin  
*TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolite Y and SAPO-5*  
Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 1915-1923

### Vorträge

1. M. Richter, D. L. Hoang, H. T. T. Dang, U. Bentrup, R. Eckelt, A. Martin  
*Acidity characterization of SAPO-5 materials. A catalytic approach*  
EuropaCat IX, 30. August - 4. September 2009, Salamanca (Spanien).
2. D. L. Hoang, T. T. H. Dang, M. Schneider, M. Richter, J. Radnik, A. Martin  
*Evidence for incorporation of Cu in the AFI framework of CuSAPO-5*  
5<sup>th</sup> Vietnam National Conference on Catalysis and Adsorption  
August 12.-14., 2009 Haiphong, Vietnam
3. T. T. H. Dang, D.-L. Hoang, M. Richter, A. Martin  
*Acidic and Redox Properties of Cu/SAPO-5 Catalysts in Methanol Oxycarbonylation to DMC*  
Vietnam-Germany Conference Catalytic and Chemical Technology for Sustainable Development, 21.-23. Februar 2011 Hanoi, Vietnam (Sponsored by DFG)

### Poster

1. T.T. H. Dang, M. Richter, H.-L. Zubowa, U. Bentrup, R. Eckelt, A. Martin  
*Conversion of alcohols to dialkyl carbonates on Cu-containing SAPO and AlPO<sub>4</sub> molecular sieves*  
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13.- März 2009, Weimar
2. D.-L. Hoang, T.T. H. Dang, M. Richter, A. Martin  
*TPR-Untersuchungen an Cu-haltigen SAPO-5-Molekularsieben*  
42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13.- März 2009, Weimar
3. T.T. H. Dang, D.-L. Hoang, R. Krähnert, M. Hunger, M. Richter, A. Martin  
*Influence of conventional and microwave heating on isomorphous incorporation of Si in aluminophosphate AlPO-5*  
22. Deutsche Zeolith-Tagung, 3.-5.- März 2010, München
4. T. T. H. Dang, D. -L. Hoang, M. Richter, A. Martin  
*Acide und redox-aktive Zentren in Cu/SAPO-5: Effekt auf die Produktbildung aus MeOH/CO/O<sub>2</sub>-Gemischen in der Gasphase*  
44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18.- März 2011, Weimar



## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Thi Thuy Hanh Dang

Geburtsdatum 05.07.1973

Geburtsort Hanoi-Vietnam

Staatsangehörigkeit Vietnamesisch

### Ausbildung

10.2007 - 2011 **Dissertation** im Forschungsbereich Heterogenkatalytische Prozesse (Forschungsbereichsleiter: Dr. habil. A. Martin) am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock zum Thema:

„Synthese und Charakterisierung Cu-haltiger Silicoalumophosphate sowie ihre katalytische Ausprägung in der oxidativen Carbonylierung von MeOH zu Dimethylcarbonat“

2003 -2005 **M.Sc. Thesis** an der Vietnam National Universität, Hanoi College of Science, Fakultät Chemie zum Thema: „Untersuchung von Synthese, Charakterisierung und katalytischen Eigenschaften von MeSAPO (Me: Cu, Zn)“

1991 - 1995 **Bachelor of Science** an der Hanoi Pädagogik Universität

Fachrichtung: Chemie

Nebenfachrichtung: Kommunikation und Lehre

### Berufstätigkeit

2003 - 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiterin am Institut für Industrielle Chemie, Hanoi-Vietnam an den Projekten:

- Synthese, Charakterisierung und Verwendung von einigen übergangsmetallhaltigen Silicoalumophosphat-Molsieben
- Synthese und Technologie von Biodiesel aus Rohmaterialien in Vietnam

2001 - 2003 Mitarbeiterin am Institut für Industrielle Chemie, Hanoi-Vietnam an dem Projekt: Forschung auf Präparation von oberflächenaktiven Stoff aus Stärke und Fett

6-12/2001 Praktikum am New Materials Laboratory, Korean Institut für Wissenschaft und Technologie, Seoul-Korea mit dem Thema: „Synthesis and Characterization of Alkyl Polyglucosides“

1998-1999 Teilnahme an dem Training-Programm (Umweltschutz, Abwasserbehandlung) der Carl-Duisberg-Gesellschaft für vietnamesische Nachwuchs-Fachleute und -Manager, Nordrhein-Westfalen, Deutschland

1997 - 1998 Mitarbeiterin am Institut für Industrielle Chemie, Hanoi-Vietnam

1995 - 1997 Angestellte in der Probezeit, Institut für Industrielle Chemie, Hanoi-Vietnam





### **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben; keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, den 1. September 2011

Thi Thuy Hanh Dang